



Mafalda Santiago Rebola

Licenciatura em Conservação e Restauro

Estudo de minérios recolhidos do povoado calcolítico de São Pedro (Redondo)

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Isabel Pombo Cardoso
Investigadora Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Márcia Vilarigues
Professora Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Professor Doutor Nuno Leal
Professor Auxiliar Convidado
Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2018

Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

Mafalda Santiago Rebola

Licenciatura em Conservação e Restauro

**Estudo de minérios recolhidos do povoado
calcolítico de São Pedro (Redondo)**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Isabel Pombo Cardoso
Investigadora Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

Coorientador: Doutora Maria de Fátima Araújo
Investigadora Principal
Instituto Superior Técnico

Coorientador: Doutor Pedro Manuel Francisco Valério
Investigador Auxiliar
Instituto Superior Técnico

Setembro 2018

Estudo de minérios recolhidos do povoado calcolítico de São Pedro (Redondo)

Copyright © Mafalda Santiago Rebola, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Com muito carinho quero antes de mais agradecer aos meus orientadores por todas as horas despendidas neste estudo, pela paciência e determinação, Doutora Isabel Pombo Cardoso, Doutora Maria de Fátima Araújo e Doutor Pedro Valério.

À minha família pela ajuda e paciência sempre que era necessário ouvirem-me falar e falar sobre algo que nem sempre compreendiam.

A todos os que no Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN) contribuíram para o sucesso deste estudo, em especial ao Doutor Luís Cerqueira Lopes.

Gostaria também de agradecer a todos os meus amigos que não só durante este ano de tese, mas também durante cinco longos anos de faculdade estiveram sempre lá para mim, Soraia, Joana, Artur e Daniela.

Deixo também um agradecimento ao Doutor Nuno Leal do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa e ao Doutor Mário Gonçalves do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

RESUMO

Este estudo centrou-se na caracterização analítica de uma colecção de vinte e duas amostras de minérios recolhidos no povoado calcolítico de São Pedro (Redondo). Amostras semelhantes terão dado origem aos artefactos em cobre arsenical encontrados no mesmo local.

O principal objectivo do estudo foi identificar se a escolha de minérios para produção metalúrgica poderia ser feita com base nas cores características das diferentes amostras de minérios. Estabelecendo-se que existe uma relação entre as cores das amostras de minérios e o correspondente teor de arsénio, a cor poderia desse modo constituir um método viável de seleção de matérias-primas para a produção de cobres arsenicais durante o Calcolítico. Finalmente, tentou-se também averiguar a adequabilidade da utilização da microscopia de Raman para a caracterização destes minérios arqueológicos e sobre possíveis relações entre a composição das amostras em estudo e minérios existentes na área circundante.

A colecção foi objecto de registo fotográfico e caracterização elementar e mineralógica através de micro-EDXRF e micro-Raman. Relativamente a cinco exemplares, seleccionados para uma caracterização mais pormenorizada, foi efectuada também MO e micro-PIXE.

A caracterização analítica dos exemplares de São Pedro permitiu identificar os principais constituintes destes minérios cupríferos, bem como associar os elementos químicos importantes para a metalurgia pré-histórica do cobre com os diferentes compostos mineralógicos. Os minérios com maior teor de cobre demonstraram ser constituídos essencialmente por malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Pelo contrário, os exemplares que apresentam um menor teor de cobre, são constituídos principalmente por hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goetite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$). Os restantes exemplares são constituídos por minérios mistos, com a presença significativa de malaquite e pseudomalaquite, bem como de hematite e goetite.

A existência de teores reduzidos e variáveis de arsénio em associação, tanto aos carbonatos de cobre (cor verde), como aos óxidos/oxihidróxidos de ferro (cor vermelha), seria um factor impeditivo para a selecção dos minérios de cobre mais ricos em arsénio através da sua cor.

Deste modo, as amostras de minérios de cobre do povoado calcolítico de São Pedro, sugerem que os cobres arsenicais do III milénio a.C., seriam uma produção resultante da utilização fortuita de fontes de cobre com teores elevados de arsénio. A cor seria uma característica de extrema importância na identificação dos minérios mais ricos em cobre, mas uma eventual triagem apenas poderia ser feita através da selecção dos produtos da redução de minérios e não pela escolha prévia de minérios de cobre mediante a sua cor.

Palavras-chaves: Calcolítico; Minérios; São Pedro; Cobre Arsenical

ABSTRACT

This study focused on the analytical characterization of 22 samples of ores collected in the Chalcolithic settlement of São Pedro (Redondo). Similar samples were used to produce artifacts in arsenical copper found in the same place.

The main objective of the study was to understand if the choice of the ores for metallurgical production could have been made based on their characteristic colours. By establishing that there is a relationship between the colours of the samples of ores and the corresponding arsenic content, the colour could constitute a viable method of selecting raw materials for the production of arsenical copper during the Chalcolithic. Finally, an attempt was also made to investigate the suitability of the use of Raman spectroscopy for the characterization of this kind of samples and the possible relationships between the composition of the studied samples and existing ores in the surrounding area.

The collection was photographed and for the elemental and mineralogical characterization was undertaken by micro-EDXRF and micro-Raman. Five samples were selected for further characterization with Optical microscopy and micro-PIXE.

The analytical characterization of the specimens of São Pedro allowed to identify the main constituents of these copper ores, as well as to associate chemical elements significant for the prehistoric copper metallurgy with the different mineralogical compounds. The ores with higher copper content were mainly composed of samples of malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). On the contrary, the specimens presenting a lower copper content, are constituted mainly by samples of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$). The remaining specimens are composed of mixed ores, with a significant presence of samples of malachite and pseudomalachite, as well as hematite and goethite.

The existence of reduced and variable levels of arsenic in association with both copper carbonates (green colour) and iron oxides / oxyhydroxides (red colour) would be an impediment to the selection of arsenic richer copper ores through its colour.

Thus the copper ores samples of the Chalcolithic village of São Pedro suggest that the production of arsenical copper of the 3rd millennium BC resulted from the fortuitous use of copper sources with high levels of arsenic. Colour would be an extremely important feature in the identification of copper-rich ores, but a possible sorting could only be done by selecting ore reduction products rather than by prior selection of copper ores by colour.

Keywords: Chalcolithic; Ores; São Pedro; Arsenical Copper

INDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MATERIAIS ARQUEOLÓGICOS.....	2
3. METODOLOGIA.....	4
3.1. Registro macro.....	4
3.2. Microscopia óptica de luz reflectida sob luz polarizada plana e cruzada	4
3.3. Micro espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias.....	5
3.4. Micro espectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas.....	5
3.5. Micro espectroscopia de Raman.....	6
4. RESULTADOS.....	6
4.1. Caracterização Macroscópica.....	6
4.2. Caracterização Elementar.....	8
4.3. Caracterização Mineralógica.....	16
4.4. Caracterização de exemplares representativos.....	18
4.4.1. Microscopia óptica de luz reflectida	18
4.4.2. Mapas de distribuição elementar.....	21
5. DISCUSSÃO.....	26
6. CONCLUSÕES.....	28
7. BIBLIOGRAFIA.....	29
8. ANEXOS.....	31
8.1. Colecção de amostras de minérios de São Pedro (Redondo).....	31
8.2. Caracterização Microscópica de Reflexão.....	33
8.3. Mapas de Micro espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias.....	36
8.4. Resultados de Raman nos cinco minérios seleccionados na Microscopia Óptica.....	39
8.5. Resultados de Raman para todos os elementos.....	44
8.6. Atribuição de bandas.....	49
8.7. Resultados de micro-PIXE no mapeamento do Arsénio.....	52

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa com a localização do povoado calcolítico de São Pedro (Redondo) na Península Ibérica (delimitação da Zona de Ossa Morena.....).	1
Figura 2. O povoado calcolítico de São Pedro (Foto: Rui Mataloto).....	2
Figura 3. Fotos dos exemplares SP000A e SP1690 (cada quadrado de cor 4mm x 4mm).....	6
Figura 4. Amostra de minérios distribuídas por grupos com base na sua cor dominante.....	8
Figura 5. Análise por micro-EDXRF à zona preta da amostra SP1586.....	9
Figura 6. Análise por micro-EDXRF à zona verde da amostra SP1586.....	9
Figura 7. Análise por micro-EDXRF à zona castanha da amostra SP2823.....	11
Figura 8. Análise por micro-EDXRF à zona verde da amostra SP2823.....	11
Figura 9. Análise por micro-EDXRF à zona translúcida da amostra SP000A.....	12
Figura 10. Análise por micro-EDXRF à zona vermelha da amostra SP1635.....	13
Figura 11. Análise por micro-EDXRF à zona verde clara da amostra SP1635.....	13
Figura 12. Análise por micro-EDXRF à zona verde escura da amostra SP1635.....	14
Figura 13. Análise por micro-EDXRF à zona verde da amostra SP3030.....	15
Figura 14. Análise por micro-EDXRF à zona verde castanha da amostra SP3030.....	15
Figura 15 e 16. Imagens do exemplar SP1690 evidenciando amostras de malaquites com descontinuidades de crescimento (XPL).	18
Figura 17 e 18. Imagens do exemplar SP1635 evidenciando fases de crescimento misto, de óxidos de ferro, em que na imagem da direita sob PPL a hematite apresenta maior reflectância que a goetite. (XPL à esquerda e PPL à direita)	19
Figura 19 e 20. Imagens do exemplar SP1635 (XPL à esquerda e PPL à direita) evidenciando o desenvolvimento tardio de malaquite nas zonas de lacuna.....	19
Figura 21 e 22. Malaquites (XPL à esquerda e PPL à direita).....	19
Figura 23 e 24. Imagens do exemplar SP2823 evidenciando malaquite e a possível presença de fases primárias de sulfuretos de cobre (XPL à esquerda e PPL à direita).	20
Figura 25 e 26. Imagens do exemplar SP2823 evidenciando a possível presença de amostras de óxidos de ferro (XPL à esquerda e PPL à direita).....	20
Figura 27 e 28. Imagens do exemplar SP0743 evidenciando zonas de substituição de óxidos de ferro por malaquite tardias. (XPL à esquerda e PPL à direita).....	20
Figura 29 e 30. Imagens do exemplar SP0208 (XPL à esquerda e PPL à direita) evidenciando malaquite em matriz de óxidos de ferro.....	21
Figura 31 e 32. Imagens do exemplar SP0208 evidenciando uma matriz de óxidos com quartzo (XPL à esquerda e PPL à direita).....	21
Figura 33. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP1690 com a correlação do arsénio tanto com o cobre como com o ferro.	22
Figura 34. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP1635 onde se evidencia a associação entre o ferro e o arsénio.....	22
Figura 35. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP1635 onde se evidencia a associação entre o ferro e o fósforo.....	22

Figura 36. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP2823 onde se evidencia a associação entre o arsénio e o ferro.	23
Figura 37. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP2823 onde se evidencia a associação entre o arsénio e o ferro.	23
Figura 38. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP0743 onde podemos ver uma correlação entre o cobre, fósforo e cálcio.	24
Figura 39. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP0208 com a correlação de cobre e fósforo.	24
Figura 40. Mapa de micro-PIXE onde o arsénio está associado ao ferro (área = 2,64 mm × 2,64 mm)	24
Figura 41. Mapa de micro-PIXE da amostra SP1635 onde podemos reparar que o arsénio está associado ao fósforo e ao cobre (área = 2,86 mm × 2,86 mm).	25
Figura 42. Mapa de micro-PIXE do exemplar SP2823 apresentando o arsénio associado ao ferro e o fósforo associado ao cobre (área = 2,64 mm × 2,64 mm).	25
Figura 43. Principais constituintes das amostras de minérios do povoado Calcolítico de São Pedro.	26

INDICE DE FIGURAS NOS ANEXOS

Figura 1 e 2. Malaquites com descontinuidades de crescimento (XPL)	33
Figura 3 e 4. Fases de crescimento misto, de óxidos de ferro, em que na imagem da direita sob PPL a hematite apresenta maior refletância que a goetite (XPL à esquerda e PPL à direita)	33
Figura 5 e 6. Característica tardia da malaquite (desenvolvimento tardio aproveitando zonas de lacuna) (XPL à esquerda e PPL à direita)	33
Figura 7 e 8. Malaquites (XPL à esquerda e PPL à direita)	34
Figura 9 e 10. Malaquites e a possível presença de fases primárias de sulfuretos de cobre (XPL à esquerda e PPL à direita).	34
Figura 11 e 12. A presença de de óxidos de ferro (XPL à esquerda e PPL à direita).	34
Figura 13 e 14. Zonas de substituição de óxidos de ferro por malaquites tardias	35
Figura 17 e 18. Malaquites em matriz de óxidos de ferro (XPL à esquerda e PPL à direita).....	35
Figura 19 e 20. Matriz de óxidos com quartzo (XPL à esquerda e PPL à direita).....	35
Figura 21. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a correlação do arsénio tanto com o cobre como com o ferro	36
Figura 22. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a associação entre o ferro e o arsénio.....	36
Figura 23. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a associação entre o ferro o fósforo.....	36
Figura 24. Mapa de micro-EDXRF onde se evidência o arsénio associado ao ferro.....	37
Figura 25. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a associação entre o arsénio e o ferro	37
Figura 26. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a correlação entre o cobre, o fósforo e o cálcio.....	38
Figura 27. Mapa de micro-EDXRF com a correlação de cobre e fósforo.....	38
Figura 28. Malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)	44
Figura 29. Pseudomalaquite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$)	44
Figura 30. Libetenite ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$)	45
Figura 31. Celadonite ($(\text{K},\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})\text{AlSi}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	45
Figura 32. Hhematite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)	45
Figura 33. Hematite rica em Manganês.....	46
Figura 34. Hematite onde podemos ver uma ligeira elevação pouco definida que corresponderá muito provavelmente ao arsénio adsorvido.....	46
Figura 35. Goetite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$).....	46
Figura 36. Cuprite (Cu_2O)	47
Figura 37. Quartzo (SiO_2)	47
Figura 38. Tenorite (CuO)	47
Figura 39. Crocoíta (PbCrO_4).....	48
Figura 40. Presente nesta goetite a banda da anatase (TiO_2).	48
Figura 41. Mapa de micro-PIXE onde o arsénio está associado ao ferro (área = $2,64 \text{ mm} \times 2,64 \text{ mm}$).....	51
Figura 42. Mapa de micro-PIXE da amostra SP1635 onde podemos reparar que o arsénio está associado ao fósforo e ao cobre (área = $2,86 \text{ mm} \times 2,86 \text{ mm}$).....	52
Figura 43. Mapa de micro-PIXE do exemplar SP2823 apresentando o arsénio associado ao ferro e o fósforo associado ao cobre (área = $2,64 \text{ mm} \times 2,64 \text{ mm}$).....	53

ÍNDICE DE TABELAS NO TEXTO

Tabela 1. A colecção de amostras de minérios de São Pedro.....	1
Tabela 2. Amostras de minérios do grupo preto e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).....	8
Tabela 3. Amostras de minérios do grupo castanho e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).....	10
Tabela 4. Amostras de minérios do grupo vermelho e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).....	12
Tabela 5. Amostras de minérios do grupo verde e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).....	14
Tabela 6. Amostras de minérios do grupo preto e os compostos detectados por micro-Raman.....	16
Tabela 7. Amostras de minérios do grupo verde e os compostos detectados por micro-Raman.....	16
Tabela 8. Amostras de minérios do grupo castanho e os compostos detectados por micro-Raman.....	17
Tabela 9. Amostras de minérios do grupo vermelho e os compostos detectados por micro-Raman.....	18

ÍNDICE DE TABELAS NOS ANEXOS

Tabela 1. A colecção de vinte e duas amostras de minérios.....	31
Tabela 2. Zonas analisadas por Raman na amostra de minério SP1635 e os minerais identificados.....	39
Tabela 3. Zonas analisadas por Raman na amostra de minério SP2823 e os minerais identificados.....	40
Tabela 4. Zonas analisadas por Raman na amostra de minério SP0743 e os minerais identificados.....	42
Tabela 5. Zonas analisadas por Raman na amostra de minério SP0208 e os minerais identificados.....	43
Tabela 6. Atribuições das bandas identificadas dos minerais detectados no Raman.....	49

1. INTRODUÇÃO

No actual território Europeu, as primeiras evidências do uso do metal aparecem por volta do V milénio a.C., mas as tradições metalúrgicas na Península Ibérica não emergiram, na sua maioria, antes do III milénio a.C. [1,2,3]. No sul da Península Ibérica, o período Calcolítico, também conhecido pela Idade do Cobre, situado entre o Neolítico e a Idade do Bronze, enquadra-se aproximadamente no III milénio a.C. [1,4].

O Calcolítico é marcado pelo aparecimento das primeiras civilizações e de redes de troca e comércio, tornando-se provavelmente a Península Ibérica um núcleo independente de invenção metalúrgica [5]. A elevada densidade de povoados e a maior duração das suas ocupações indicam um assinalável aumento demográfico numa fase de mudança cultural, a qual é caracterizada pelo aumento da complexidade e estratificação sociais, quando as elites regionais surgem, e cuja ascensão ao poder é testemunhada por povoados fortificados com sofisticados sistemas de defesa e túmulos marcando a paisagem [4,6].

Contudo, uma tecnologia como a metalúrgica, seria eventualmente demasiado complexa para uma sociedade pouco organizada e poderá também ter contribuído para esta reestruturação social [7]. Ao longo do tempo os artesãos terão aprendido empiricamente como manipular as fontes de metal para produzir objectos úteis [2].

No sudeste da Península Ibérica terão começado as primeiras tentativas de obter cobre a partir dos minérios cupríferos abundantes nesta região ainda durante a segunda metade do IV milénio a.C. [8]. Em particular, de afloramentos de filões facilmente exploráveis por uma tecnologia metalúrgica primitiva [5,7,9]. Estes afloramentos começaram então a ser minerados e o metal obtido trabalhado de forma a produzir artefactos de cobre, embora se pense que estes fossem mecanicamente inferiores à maioria das ferramentas e armas produzidas a partir de osso e pedra [2,5,7,10].

A cadeia de produção do cobre durante este período parece ter incluído a recolha de minérios ricos em cobre, que seriam escolhidos e partidos em vários pedaços mais pequenos e colocados em cadinhos de redução, onde eram reduzidos a metal. O resultado desta operação metalúrgica seriam pequenos nódulos metálicos formados entre a escória. Os nódulos seriam recolhidos e fundidos numa segunda operação para obtenção do metal [2].

O metal seria posteriormente vazado em molde e o artefacto seria trabalhado por martelagem e calor de forma a obter a sua forma final, sendo o cobre com teores variáveis de arsénio a metalurgia dominante durante todo o Calcolítico e Bronze Pleno [10]. O teor mais elevado de arsénio tem como consequência permitir aumentar a dureza do material por martelagem, causar uma mudança na sua coloração, tornando mais prateada a sua cor avermelhada, bem como melhorar a fusibilidade do metal [5]. Assim sendo, estas características seriam uma vantagem se aqueles primeiros metalurgistas tivessem conhecimento das mesmas e as aplicassem na manufactura dos artefactos.

De facto, tal parece ter ocorrido em determinadas situações pois alguns artefactos de funcionalidade cerimonial apresentam altos teores de arsénio em comparação com as ferramentas utilizadas nas tarefas diárias [10]. Com isto, podemos pensar que o metal mais prateado, ou seja, com alto teor de arsénio, seria seleccionado para os objectos mais valorizados. Alternativamente, podemos considerar que os teores de arsénio não revelam uma intencionalidade mas resultam apenas da sua presença nos minérios cupríferos da região [5]. Assim, os artefactos com menor teor de arsénio resultariam da reciclagem de sucata, uma vez que o cobre fundido perde preferencialmente arsénio através da oxidação e libertação de fumos de As_2O_3 . Reciclagem esta que aconteceria provavelmente com maior frequência no caso das ferramentas, justificando assim o menor teor em arsénio [5].

A produção de metal mais rico em arsénio (os cobres arsenicais) poderia decorrer da selecção dos nódulos metálicos mais prateados obtidos das operações de redução de minérios de cobre [5]. Um processo alternativo seria a escolha selectiva de minérios de cobre mais ricos em arsénio, os quais

poderiam eventualmente ser identificados através das suas cores características. De modo a testar a viabilidade desta última alternativa foi estudada uma colecção de amostras de minérios de cobre proveniente do povoado calcolítico de São Pedro, Redondo (Figura 1).



Figura 1. Mapa com a localização do povoado calcolítico de São Pedro (Redondo) na Península Ibérica (delimitação da Zona de Ossa Morena segundo [7]).

A colecção de amostras de minérios de São Pedro foi objecto de caracterização elementar e mineralógica, dando-se prioridade a técnicas complementares e de microanálise, tais como a micro espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias (micro-EDXRF), micro espectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas (micro-PIXE) e micro espectroscopia Raman (micro-Raman). Pretendeu-se identificar de uma forma expedita o tipo de minérios de cobre utilizados naquele povoado calcolítico, bem como perceber se as diferentes cores correspondem a diferentes teores de arsénio, podendo desse modo constituir um método viável de seleção de matérias-primas para a produção de cobres arsenicais durante o Calcolítico. Finalmente, tentou-se também averiguar sobre possíveis relações entre a composição das amostras de minérios em estudo e minérios existentes na área circundante.

Assim, os objectivos deste estudo são testar a espectroscopia de micro Raman como técnica complementar e expedita de caracterização de minérios arqueológicos. E através da caracterização destas amostras de minérios tentar responder a perguntas do foro arqueológico e/ou antropológico, nomeadamente como seria feita a escolha da matéria-prima. A caracterização e conhecimento material de objectos e matérias-primas é também fundamental para a disciplina de Conservação e Restauro que lida com a preservação material dos objectos.

2. MATERIAIS ARQUEOLÓGICOS

O sítio arqueológico de São Pedro localiza-se no Alentejo Central, no concelho do Redondo, entre as planícies de Évora e o vale do Guadiana, tendo como coordenadas geográficas 38° 28' 05'' N, 07° 33' 01'' WO povoado de São Pedro implanta-se sobre um cabeço de vertentes íngremes e topo aplanado, pontuado por irrupções rochosas, adjacente a solos agricultáveis e bons aquíferos [11,12].

Os trabalhos de escavação começaram por uma primeira campanha de Março de 2004 a Novembro de 2005 (Figura 2). Desde então realizaram-se mais três campanhas, de 2007 a 2008, sendo a última entre Março e Novembro de 2009 [11].



Figura 2. O povoado calcolítico de São Pedro (Foto: Rui Mataloto).

Os estudos arqueológicos referem cinco fases de ocupação entre os finais do IV milénio e grande parte do III milénio a.C. [1,11,12]. As amostras de minérios recuperadas nas escavações arqueológicas realizadas em São Pedro enquadram-se entre as fases II e V, ou seja, entre o segundo quartel do III milénio a.C. e o final desse milénio [11, 13].

A colecção é composta por 22 exemplares (sendo que alguns se encontram partidos em diversos fragmentos), com pesos entre as 0,10 g e as 14,8 g (Tabela 1). Estes exemplares apresentam várias colorações, na sua maioria em tons de verde, preto, castanho e vermelho.

Tabela 1. A colecção de amostras de minérios de São Pedro.

Referência	Massa (g)	Fragmentos (Quantidade)
SP000A	8,16	1
SP000B	0,10	1
SP000C	0,20	1
SP000D	0,38	13
SP0115	14,8	3
SP0208	1,76	1
SP0743	3,07	1
SP0925	0,23	1
SP0987	1,09	4
SP1465	7,11	4
SP1515	0,89	1
SP1565	7,97	1
SP1586	14,7	1
SP1635	9,24	2
SP1690	4,35	1
SP2151	8,41	1
SP2385	9,30	1

SP2450	2,81	1
SP2572	0,48	1
SP2777	1,47	1
SP2823	4,17	1
SP3030	0,12	1

3. METODOLOGIA

Numa primeira fase foi efectuado o registo fotográfico de todas as amostras de minérios recorrendo a câmara fotográfica e lupa binocular. No seguimento deste processo foi possível agrupar as diversas amostras em grupos de características de cor semelhantes, tendo-se seleccionado cinco exemplares representativos para caracterização mais pormenorizada. A caracterização elementar de todas foi efectuada por micro espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias. Cada exemplar foi analisado em diferentes zonas consoante as várias cores presentes. Por último, a caracterização da composição da colecção de São Pedro foi efectuada por micro espectroscopia Raman, tendo-se esta socorrido da caracterização elementar e associação dos elementos químicos obtidas anteriormente.

Relativamente aos cinco exemplares seleccionados, a caracterização mais pormenorizada incluiu microscopia óptica de luz reflectida sob luz polarizada plana e cruzada, tendo-se igualmente efectuado mapas de distribuição elementar por micro espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias. A distribuição de elementos químicos foi igualmente efectuada por micro espectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas, a qual permitiu um mapeamento mais fino. Por fim, utilizámos o micro-Raman para caracterizar a composição dos minerais nas diferentes amostras de minérios, para completar os dados recolhidos na primeira análise de Raman e complementar dados analíticos elementares.

De acordo com os resultados analíticos obtidos procurou-se a possível relação com a constituição geológica da zona geográfica em questão.

Este trabalho contou com a colaboração do Professor Nuno Leal do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa e do Professor Mário Gonçalves do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

3.1. Registo macro

O registo fotográfico das amostras de minérios de São Pedro foi efectuado no Estúdio de Fotografia do Departamento de Conservação e Restauro (DCR-FCT/UNL) recorrendo a uma câmara modelo NIKON D200, tendo cada exemplar sido fotografado com uma escala métrica e uma escala de cores QpCard. (Anexos - Tabela 1)

3.2. Microscopia óptica de luz reflectida sob luz polarizada plana e cruzada

Na impossibilidade de realizar lâminas delgadas (o método mais aconselhado para observação de fases mineralógicas) por implicar a destruição de grande parte das amostras, foi decidida a observação em luz reflectida de alguns exemplares representativos das amostras de minérios em questão - SP0208, SP0743, SP1635, SP1690 e SP2823. A selecção baseou-se na representatividade de cada amostra relativamente a cada um dos grupos obtido por observação em lupa binocular. Sendo que

para o grupo dos vermelhos foram seleccionadas duas amostras por apresentarem diferenças mineralógicas significativas.

Outra informação importante decorrente desta colaboração foi o facto de ter ficado estabelecido que as amostras de minérios em estudo não terão sofrido alterações desde o Calcolítico até ao presente. Isto porque de acordo com a transformação característica destes materiais estes encontram-se já em fase estável e que implicou uma longa transformação que já teria acontecido no Calcolítico [comunicação pessoal de Professor Mário Gonçalves, 2018]. Para uma caracterização mais pormenorizada pelas técnicas acima referidas foi necessária a preparação e polimento das cinco amostras seleccionadas.

Não sendo possível o polimento directo das amostras, dada a porosidade extrema das amostras de minérios, estes foram mergulhados numa solução de Paraloid B72® (resina acrílica à base de copolímero de metacrilato de etilo) em acetona a 15% durante cinco minutos para a consolidação das amostras, de forma a poderem ser depois polidas, sem se desfazerem.

As amostras impregnadas em resina foram polidas a seco com a lixa 600 e lixa micromesh® 8000; foram observadas em luz reflectida num microscópio Zeiss Axioplan 2® equipado com iluminação de tungsténio-halogénio (HAL100), sob luz polarizada plana e luz polarizada cruzada. As imagens foram registadas com equipamento fotográfico digital Nikon DXM1200F acoplado ao microscópio. A aquisição e tratamento de imagens foram efectuadas com o software ACT-1.

A observação permitiu uma identificação preliminar das diferentes fases nas amostras de minérios e seleccionar as áreas de maior interesse, isto é, as suas zonas mais representativas, que foram posteriormente analisadas por técnicas complementares [comunicação pessoal de Professor Mário Gonçalves, 2018].

3.3. Micro espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias

As análises de micro-EDXRF foram efectuadas utilizando o espectrómetro ArTAX Pro (Bruker, Alemanha) instalado no DCR-FCT/UNL, operando com uma ampola de raios X com ânodo de molibdénio, sistema de policapilares para focagem do feixe de excitação e um detector de silício com uma resolução de 160 eV para 5,9 keV (Mn-K α). O sistema de posicionamento preciso e o sistema de focagem do feixe de excitação permitem uma pequena área de radiação primária na amostra, ~70 μ m de diâmetro [14].

As amostras em estudo apresentam uma grande variabilidade morfológica e de cor, tendo por isso sido analisadas em vários pontos para relacionar a sua heterogeneidade composicional com as diferentes cores presentes. A preparação das amostras consistiu no desbaste da camada superficial numa pequena área (2 a 3 mm de diâmetro) com o auxílio de uma ferramenta rotativa DREMEL 4000, de forma a permitir a análise das partes das amostras com menor alteração superficial. As análises de micro-EDXRF foram efectuadas com uma diferença de potencial de 40 kV, uma intensidade de corrente de 600 μ A e 100 s de tempo de medição. Pelo menos três pontos de análise foram efectuados em cada área de interesse.

Os mapeamentos foram apenas efectuados nas cinco amostras seleccionadas, tendo-se utilizado uma diferença de potencial de 40 kV, uma intensidade de corrente de 600 μ A e 20 s de tempo de medição em cada ponto. Os mapas de distribuição foram realizados com uma resolução que varia entre 100 μ m e 200 μ m consoante a dimensão da área analisada.

3.4. Micro espectrometria de raios X induzidos por partículas carregadas

As análises de micro-PIXE foram efectuadas com a Microsonda Nuclear de Varrimento (modelo Oxford Microbeams 150) instalada no Campus Tecnológico e Nuclear (CTN-IST/UL).

Utilizando um feixe de prótons de 2 MeV e conjugando as capacidades de focagem (resolução espacial de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$) com as de varrimento de feixe (com dimensões até $2.6 \times 2.6 \text{ mm}^2$) foi possível obter mapas de distribuição elementar nas cinco amostras seleccionadas [15]. Na detecção dos raios X induzidos pelo feixe de partículas foi usado um detector de Si(Li) com 160 eV de resolução.

3.5. Micro espectroscopia de Raman

Todas as amostras de minérios foram analisadas por micro espectroscopia de Raman com o objectivo de testar esta técnica analítica como uma nova metodologia de caracterização rápida dos compostos constituintes das amostras, identificando a composição mineralógica das diferentes colorações presentes. Para além da caracterização geral, o objectivo específico desta parte do trabalho seria caracterizar os minerais contendo diferentes teores de arsénio na sua composição e que poderiam ter sido utilizados na produção dos artefactos do povoado de São Pedro.

As análises de Raman foram realizadas num espectrómetro LabRaman 300 (Horiba Jobin Yvon) equipado com um microscópio com lentes Olympus e laser interno HeNe 632,8 nm (potência de 17 mW). Os espectros foram adquiridos usando uma objectiva de 50x, com resolução espacial de *ca.* $4 \mu\text{m}$. A potência do laser foi controlada através do uso de filtros e o tempo de exposição foi entre 5 e 10 segundos por acumulação (com um total de acumulações entre 10 e 30). A linha de base dos espectros obtidos não foi corrigida. Pelo menos 10 pontos de análise foram efectuados por zona de interesse.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA

Numa primeira fase foram efectuadas fotografias de todas as amostras de minérios em macro e com lupa binocular. O anexo I apresenta o registo fotográfico da colecção completa, apresentando-se em seguida dois exemplos deste registo (Figura 3).

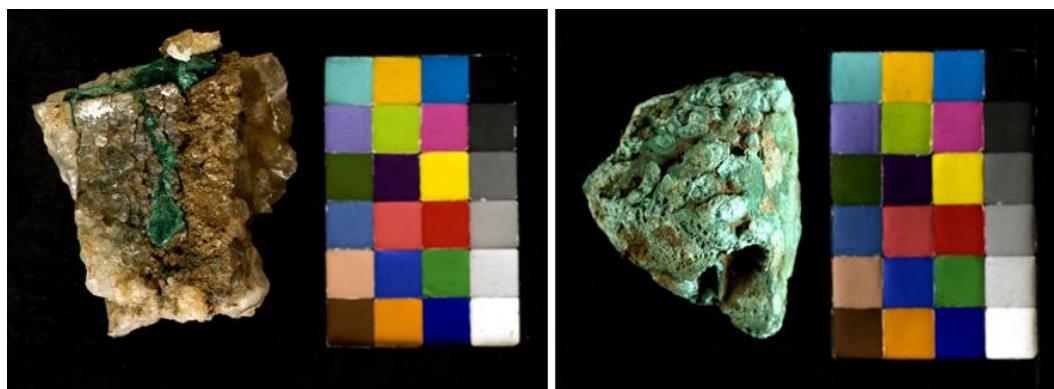
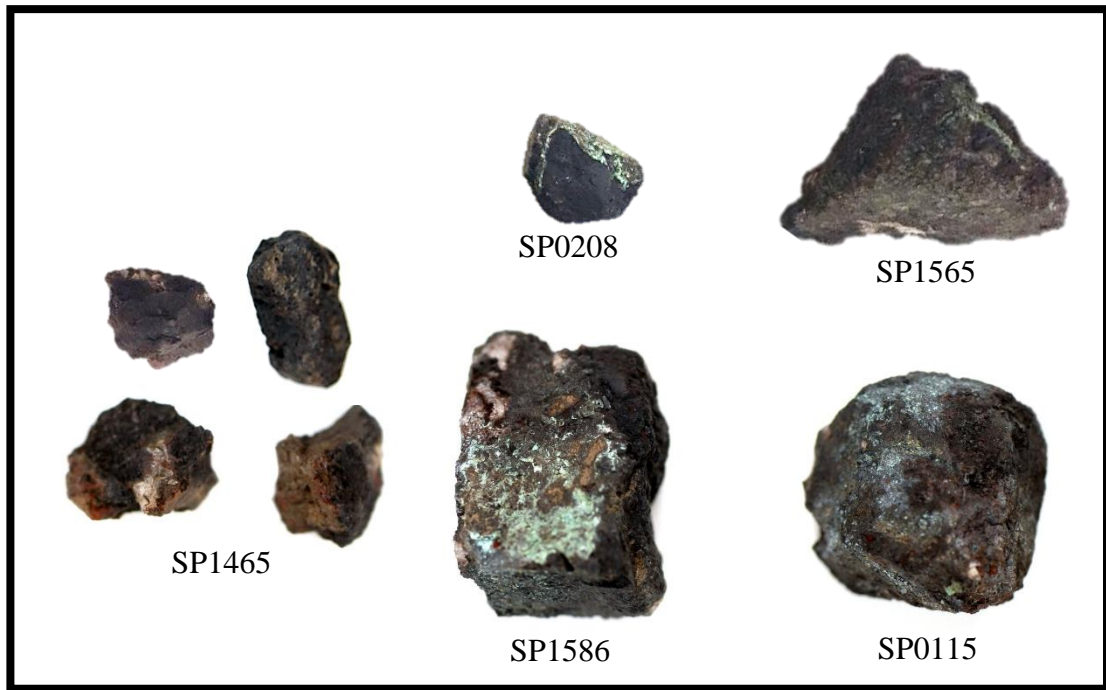


Figura 3. Fotos dos exemplares SP000A e SP1690 (cada quadrado de cor 4mm x 4mm).

A caracterização macroscópica da colecção de amostras de minérios permitiu dividi-las em quatro grupos com base na sua cor maioritária: os pretos, os verdes, os vermelhos e os castanhos (Figura 4). Os grupos dos pretos, vermelhos e castanhos apresentam um aspecto terroso e todos os grupos têm amostras com zonas de agregados transparentes/translúcidos. Uma característica comum a todos os exemplares é a existência de zonas de cor verde.



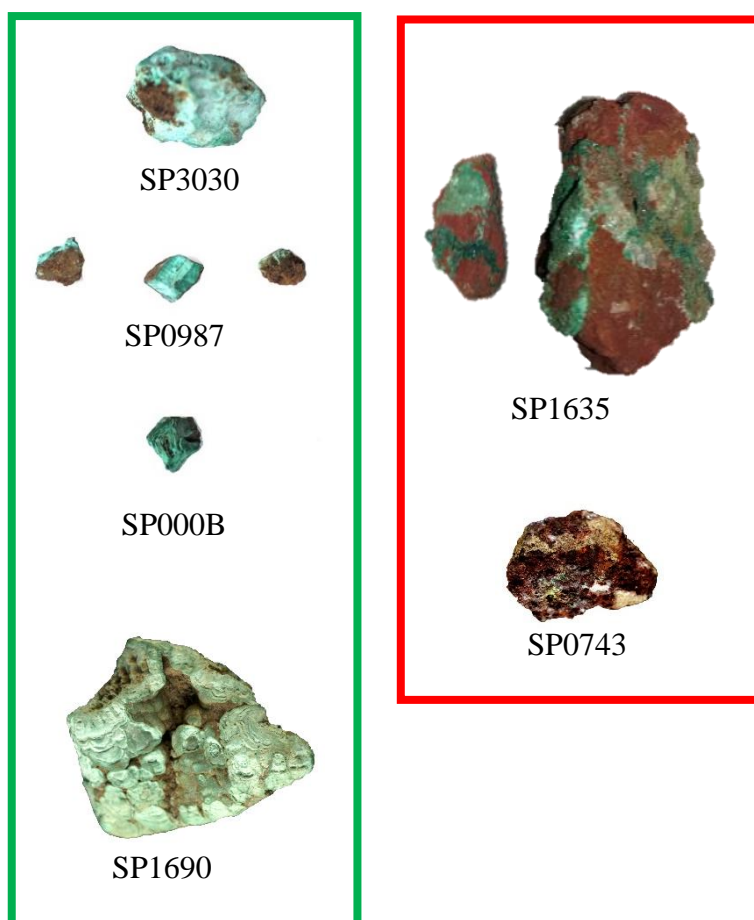
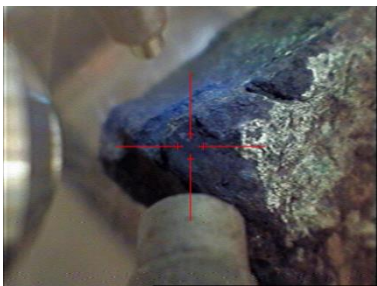



Figura 4. Amostras de minérios distribuídos por grupos com base na sua cor dominante.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR

As análises de micro-EDXRF revelam que grupo das amostras de minérios **pretos** é essencialmente constituído por ferro e cobre, com a presença de outros elementos menos significativos para o estudo em causa, como o potássio, o cálcio, o fósforo, o titânio, o silício e o manganês. Este grupo de pretos destaca-se dos restantes por não apresentar de todo, arsénio (Tabela 2 e Figuras 5 e 6).

Tabela 2. Amostras de minérios do grupo preto e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).

Minérios / Elementos	Zona Preta	Zona Verde
		
SP0115	Fe, Cu, K, Ca	Cu, P, Ca, Fe
SP0208	Fe, Cu, K, Ca	Cu, P, K, Ca, Mn, Fe

SP1465	Fe, Cu, Si, K, Ca, Ti	-
SP1565	Fe, Cu, Ca, Ti	Cu, K, Ca, Mn, Fe
SP1586	Fe, Cu, K, Ca, Ti	Cu, Si, K, Ca, Ti, Fe

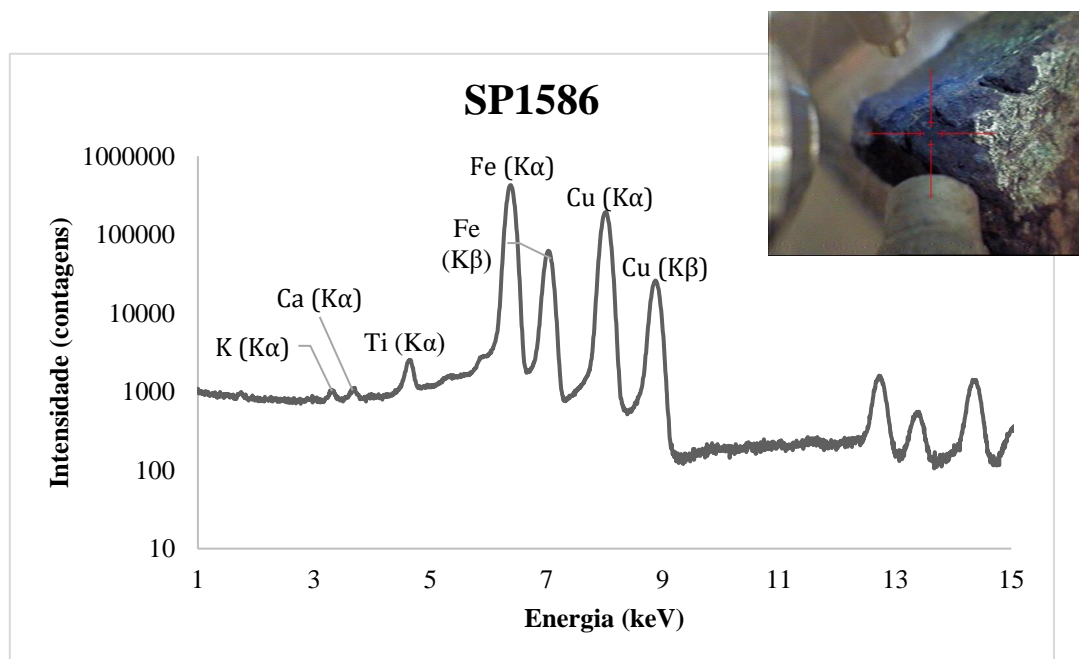


Figura 5. Análise por micro-EDXRF à zona preta da amostra SP1586.

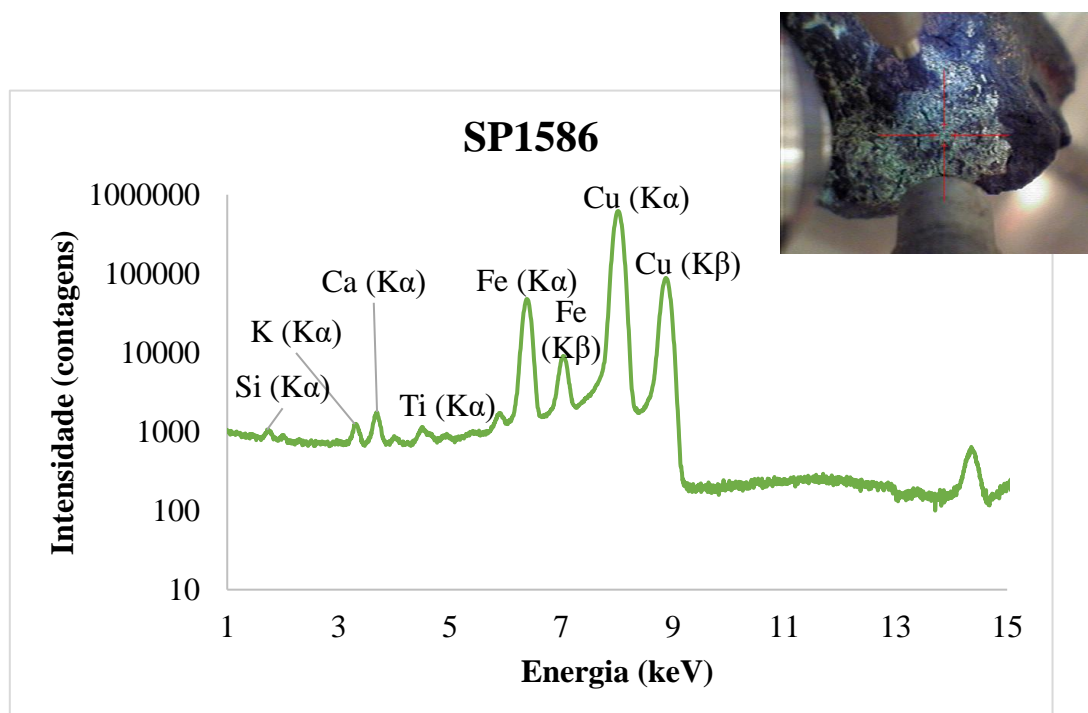
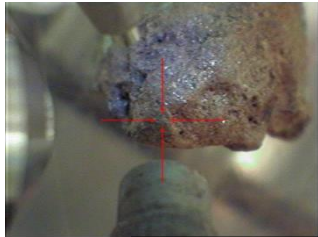
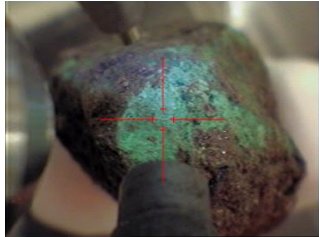
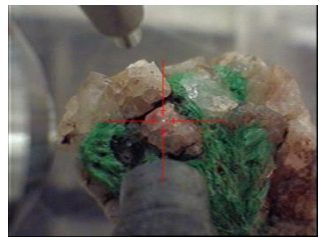


Figura 6. Análise por micro-EDXRF à zona verde da amostra SP1586.

No grupo das amostras de minérios **castanhos**, o cobre e o ferro, tal como no grupo anterior, mostram ser os principais elementos, tanto nas zonas verdes como nas castanhas. O arsénio aparece principalmente nas zonas verdes de alguns exemplares (Tabela 3), encontrando-se no entanto também em algumas das zonas castanhas, como é o caso das SP2823 (Figura 8) e SP2151. Os restantes elementos apresentam-se como vestigiais o alumínio, o potássio, o titânio, o manganês, o cloro, o chumbo, o crómio, e o níquel. O silício é predominante nas zonas translúcidas, constituindo grande parte da amostra SP000A.

Tabela 3. Amostras de minérios do grupo castanho e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).

Minérios / Elementos	Zona Castanha	Zona Verde	Zona Translúcida
			
SP000A	-	Cu , Si, K, Mn, Fe	Si , K, Ca, Mn, Fe
SP000C	Fe , Al, Si, K, Ca, Ti, Mn	Fe , Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu, As, Pb	-
SP000D	Fe , Si, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu, Pb	Fe , Si, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu, As, Pb	-
SP0925	Cu , K, Ca, Ti, Mn, Fe	Cu , Mn, Fe	-
SP1515	Fe , Cu , Ca, Ti	Fe , P, K, Ca, Ti, Ni, Cu, As	-
SP2151	Fe , Cu , Si, K, Ca, Ti, Mn, As	Cu , K, Ca, Fe, As	-
SP2385	-	Cu , K, Ca, Mn, Fe	-
SP2450	Fe , Cu , Si, Ca, Ti	Cu , Ca, Fe	-
SP2572	-	Cu , Fe	-
SP2777	Fe , Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Cu	Cu , Fe, As	-
SP2823	Fe , Ca, Ti, Mn, Ni, Cu, As	Cu , Fe, As	-

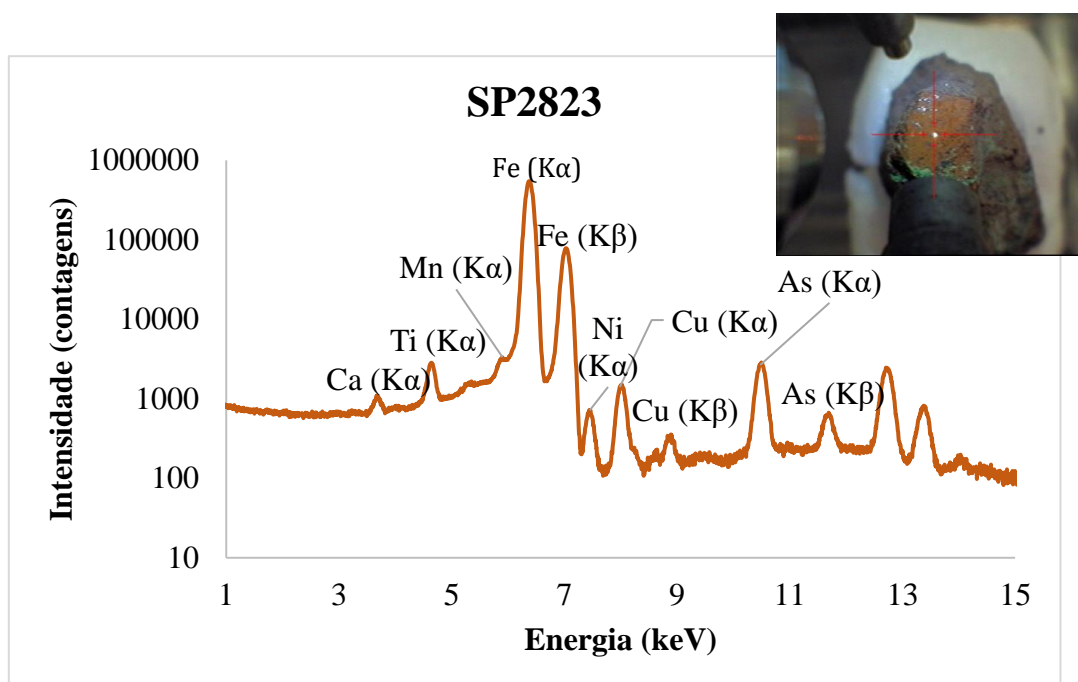


Figura 7. Análise por micro-EDXRF à zona castanha da amostra SP2823.

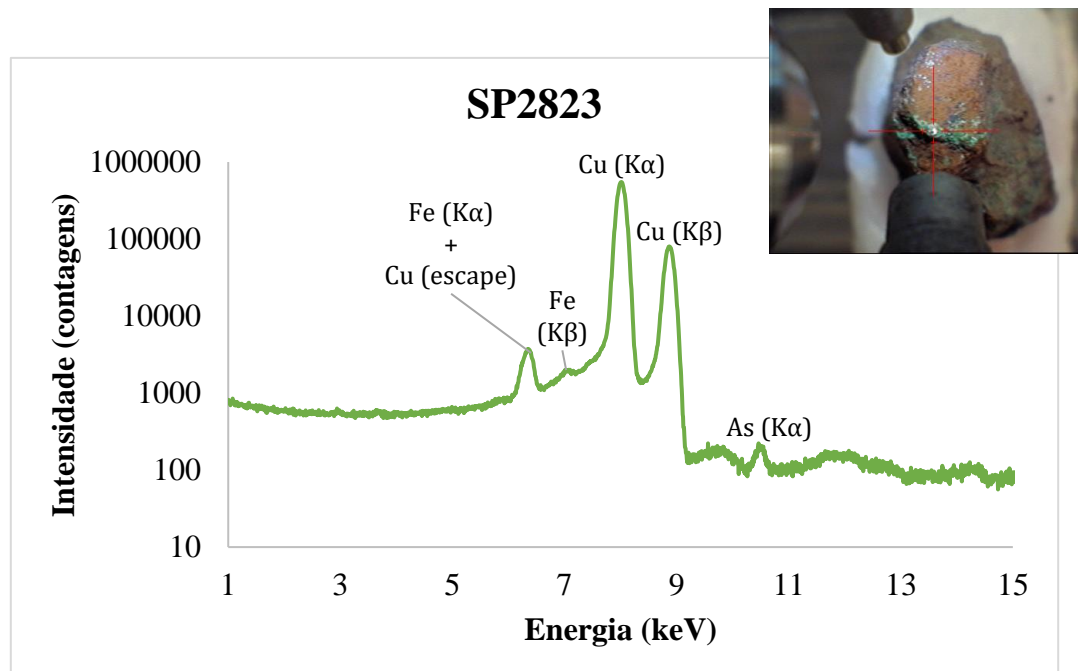


Figura 8. Análise por micro-EDXRF à zona verde da amostra SP2823.

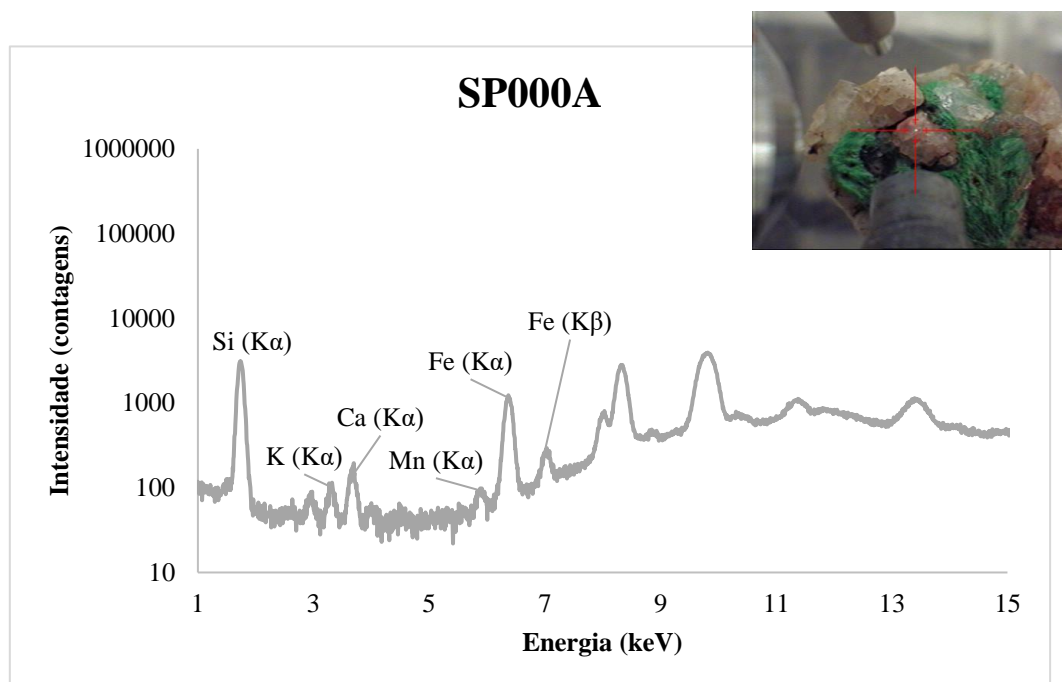
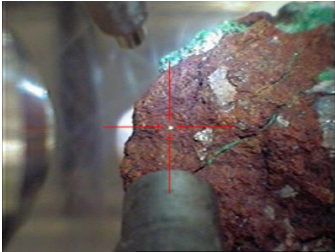




Figura 9. Análise por micro-EDXRF à zona translúcida da amostra SP000A.

No grupo das amostras de minérios **vermelhos**, cobre e o ferro, tal como em todos os grupos foram identificados tanto nas zonas verdes como nas vermelhas. Os restantes elementos o potássio, o fósforo, o titânio, o níquel, o silício e o cálcio apresentam-se como vestigiais. O arsénio é identificável tanto nas zonas verdes como nas zonas vermelhas, sendo que o SP1635 é dos exemplares que apresentam os picos mais intensos de arsénio (Tabela 4 e Figuras 10 a 12).

Tabela 4. Amostras de minérios do grupo vermelho e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).

Minérios / Elementos	Zona Vermelha	Zona Verde Clara	Zona Verde Escura
			
SP0743	Fe, Cu, Si, K, Ca	Fe, Cu, P, K, Ca	-
SP1635	Fe, K, Ca, Ti, Ni, Cu, As	Cu, K, Ca, Ti, Fe, As	Cu, P, Fe, As

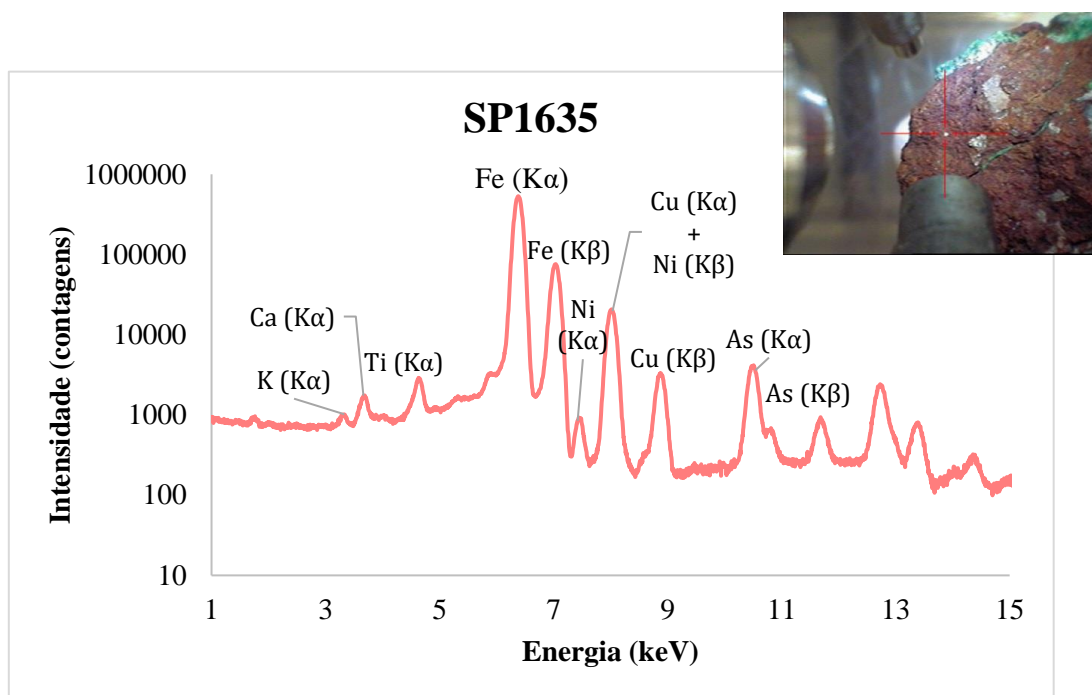


Figura 10. Análise por micro-EDXRF à zona vermelha da amostra SP1635.

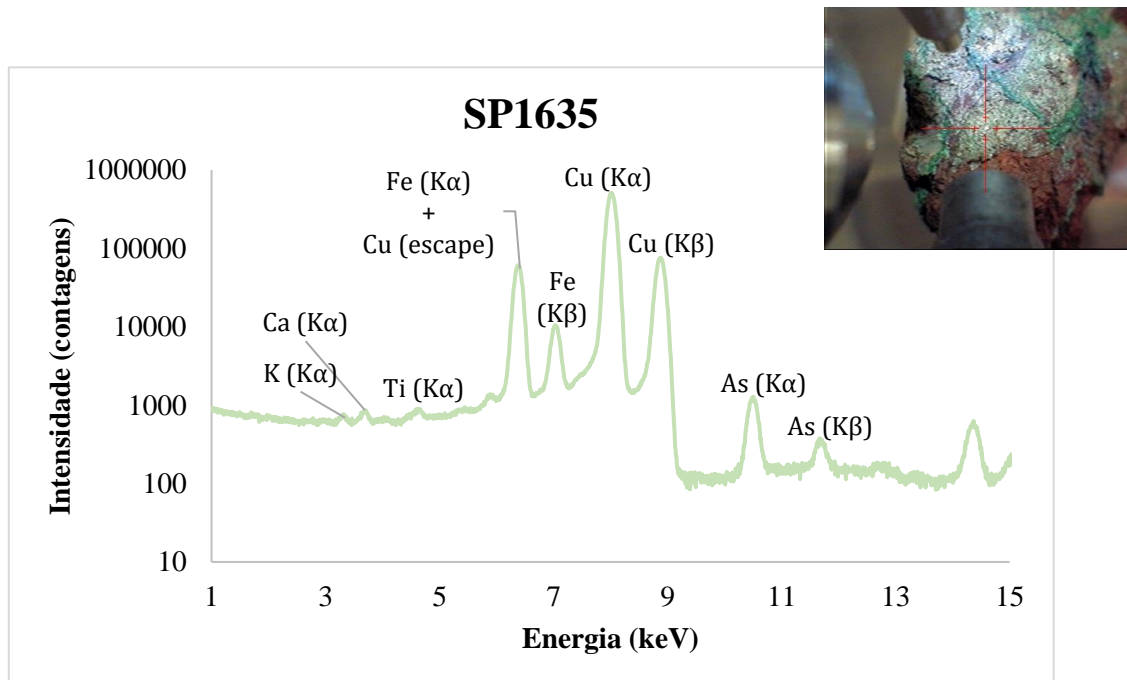


Figura 11. Análise por micro-EDXRF à zona verde clara da amostra SP1635.

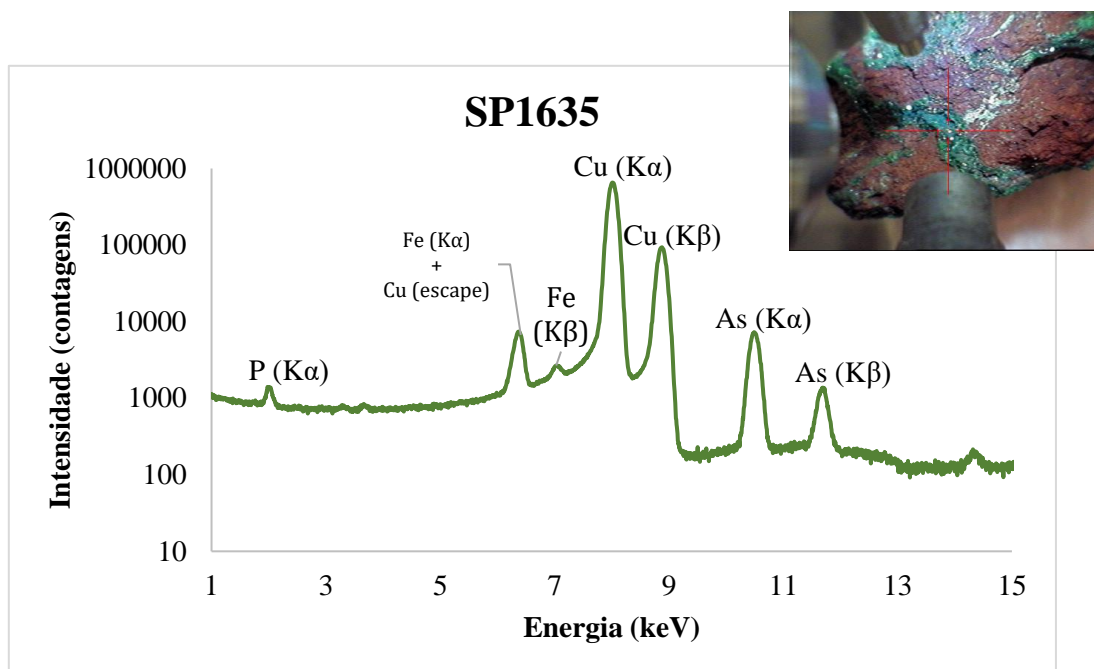
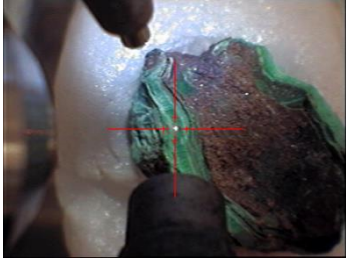
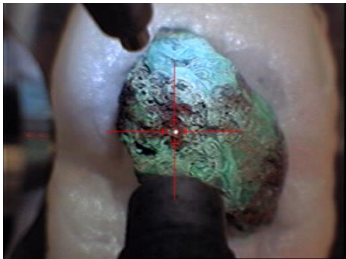


Figura 12. Análise por micro-EDXRF à zona verde escura da amostra SP1635.

No grupo de amostras de minérios **verdes**, o arsénio foi identificado em todas as zonas verdes das amostras (que apresentam quase só cobre), como também na zona castanha do exemplar SP3030. Como elementos vestigiais foram identificados o ferro, o potássio, o titânio, o silício, o manganês, e o cálcio.

Tabela 5. Amostras de minérios do grupo verde e os elementos detectados por micro-EDXRF (a negrito encontram-se os elementos mais significativos).

Minérios / Elementos	Zona Verde	Zona Castanha
		
SP000B	Cu , K, Ca, Ti, Mn, Fe, As	-
SP0987	Cu , As	-
SP1690	Cu , Fe, As	-
SP3030	Cu , As	Cu , Fe , Si, K, Ca, Ti, Mn, As

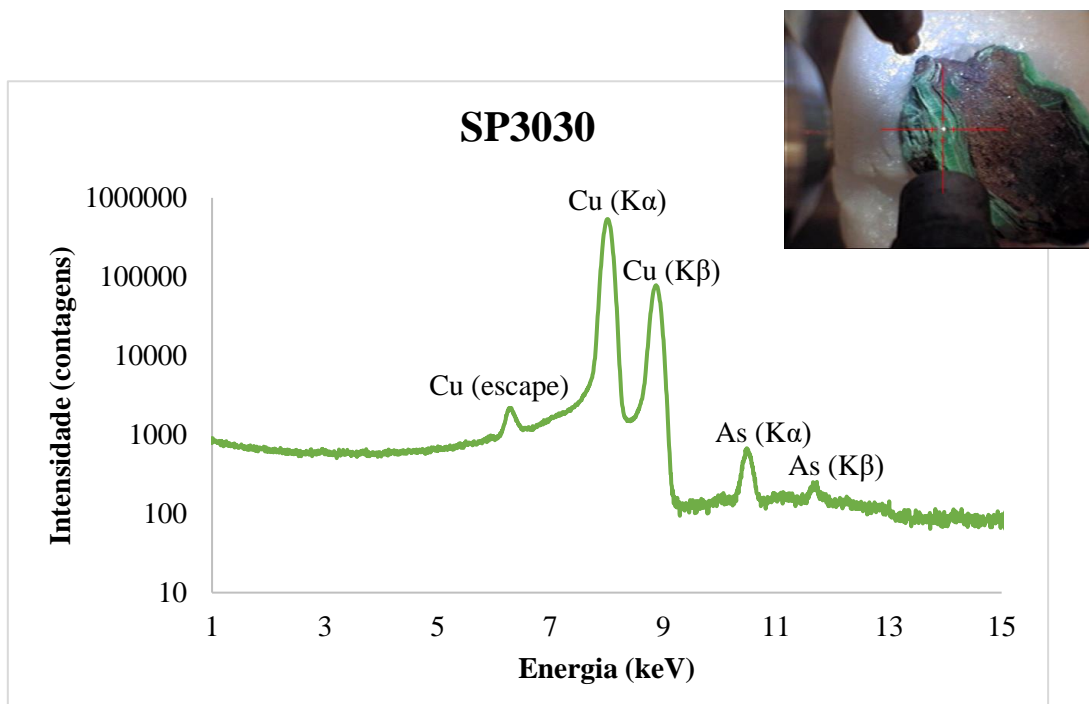


Figura 13. Análise por micro-EDXRF à zona verde da amostra SP3030.

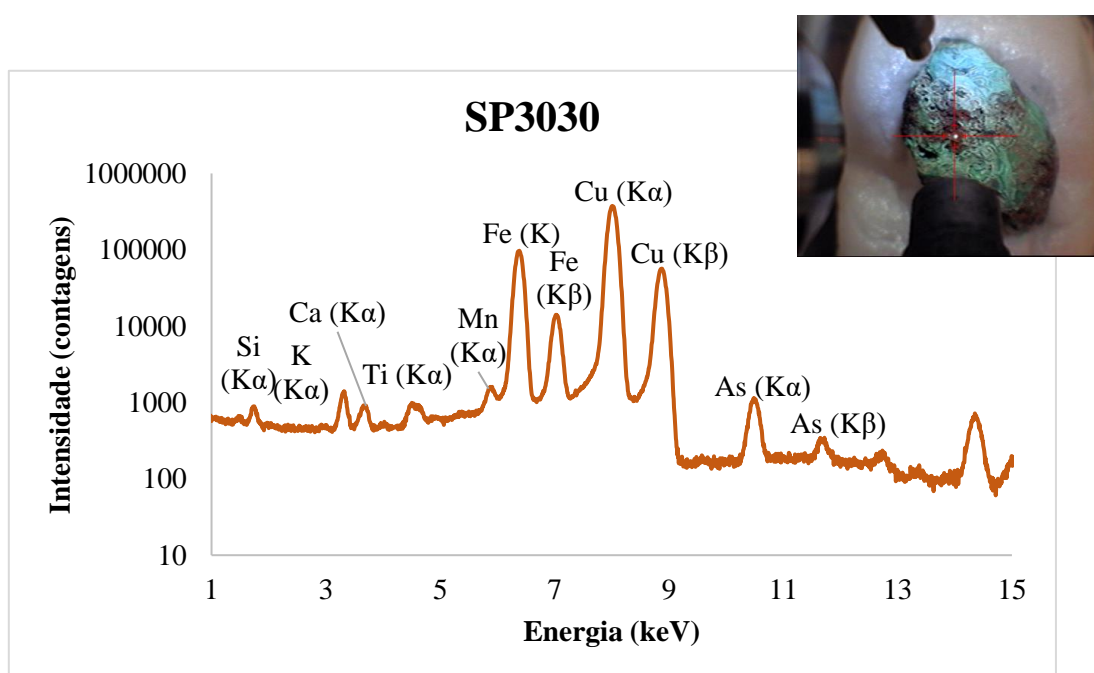


Figura 14. Análise por micro-EDXRF à zona verde castanha da amostra SP3030.

4.3. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

No grupo **preto** identificamos três minerais diferentes nas zonas verdes, malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), pseudomalaquite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) e libetenite ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$), bem como pontualmente parece provável a existência de anatase (TiO_2) (Tabela 6). óxidos e oxihidróxidos de ferro foram também encontrados nas partes castanhas escuras, avermelhadas e amareladas, tratando-se de hematite (α - Fe_2O_3) e goetite (α - $\text{FeO}(\text{OH})$) ambos ricos em manganês. Pontualmente foi identificada tenorite (CuO). Em relação às zonas translúcidas, correspondem a quartzo (SiO_2).

Tabela 6. Amostras de minérios do grupo preto e os compostos detectados por micro-Raman.

Minérios / Elementos	Zona Preta	Zona Verde	Zona Translúcida
SP0115	Hematite Goetite	Malaquite	Quartzo
SP0208	Hematite	Malaquite Pseudomalaquite Anatase	Quartzo
SP1465	Hematite	-	Quartzo
SP1565	Hematite Goetite	Malaquite Libetenite	Quartzo
SP1586	Hematite Tenorite	Malaquite Libetenite	Quartzo

No grupo **verde** o mineral dominante é a malaquite, estando presente em todos os exemplares. Nas zonas castanhas amareladas foram identificadas hematite e goetite, ambas ricas em manganês. Pontualmente foi também cuprite (Cu_2O).

Tabela 7. Amostras de minérios do grupo verde e os compostos detectados por micro-Raman.

Minérios / Elementos	Zona Castanha	Zona Verde
SP000B	Cuprite	Malaquite Anatase
SP0987	-	Malaquite
SP1690	Hematite Goetite	Malaquite
SP3030	Hematite Goetite	Malaquite Anatase

O grupo dos **castanhos** é o mais complexo e diversificado, tal como verificado nas análises de micro-EDXRF. Identificou-se essencialmente amostras de goetite, e hematite (ricas em manganês) nas zonas castanhas (Tabela 8). Nas zonas verdes foram identificadas malaquite, pseudomalaquite e celadonite ($(\text{K},\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})\text{AlSi}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), bem como crocoíte (PbCrO_4) apenas num exemplar. A anatase parece estar presentes em algumas zonas verdes e definitivamente ocorre nas castanhas. E por fim, foram encontrados vestígios de quartzo nas zonas brancas translúcidas.

Tabela 8. Amostras de minérios do grupo castanho e os compostos detectados por micro-Raman.

Minérios / Elementos	Zona Castanha	Zona Verde	Zona Translúcida
SP000A	Hematite	Malaquite	Quartzo

	Goetite Cuprite Anatase		
SP000C	-	Celadonite Crocoíta	Quartzo
SP000D	Hematite	Celadonite	Quartzo
SP0925	Hematite Goetite	Malaquite Anatase	Quartzo
SP1515	Hematite Goetite	Malaquite Pseudomalaquite	Quartzo
SP2151	Goetite Anatase	Malaquite Pseudomalaquite Anatase	-
SP2385	Goetite	Malaquite	Quartzo
SP2450	Tenorite	Malaquite Anatase	-
SP2572	Goetite Anatase	Malaquite	-
SP2777	Hematite	Malaquite	-
SP2823	Hematite Goetite Tenorite	Malaquite Pseudomalaquite Anatase	-

As análises de micro-Raman no grupo **vermelho** revelaram nas zonas verdes a presença de malaquite e de pseudomalaquite, como também de libetenite, que tal como a pseudomalaquite tem fósforo na sua constituição (Tabela 9). Identificou-se também uma grande diversidade de óxidos e oxihidróxidos de ferro, como a goetite e a hematite. Foi também identificada anatase em algumas amostras.

Tabela 9. Amostras de minérios do grupo vermelho e os compostos detectados por micro-Raman.

Minérios / Elementos	Zona Vermelha	Zona Verde	Zona Translúcida
SP0743	Hematite Goetite	Libetenite	Quartzo
SP1635	Hematite Goetite Anatase	Malaquite Pseudomalaquite Anatase	Quartzo

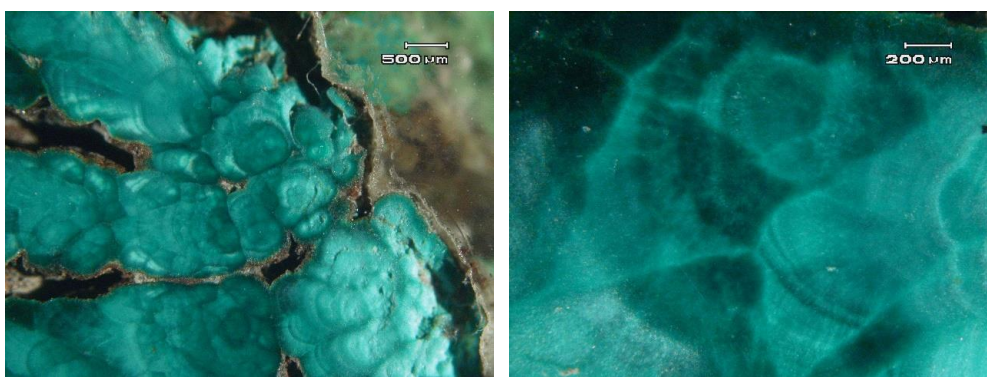
4.4. CARACTERIZAÇÃO DE EXEMPLARES REPRESENTATIVOS

4.4.1. Microscopia óptica de luz reflectida

As cinco amostras de minérios representativas da colecção em estudo foram observadas ao microscópio óptico, sob luz polarizada cruzada (XPL) e sob luz polarizada plana (PPL), verificando-se a existência de diferentes fases. No entanto e apesar da identificação de algumas fases ser conclusiva, noutras, a metodologia utilizada não permitiu senão uma indicação, posteriormente esclarecida com o auxílio de outras técnicas analíticas.

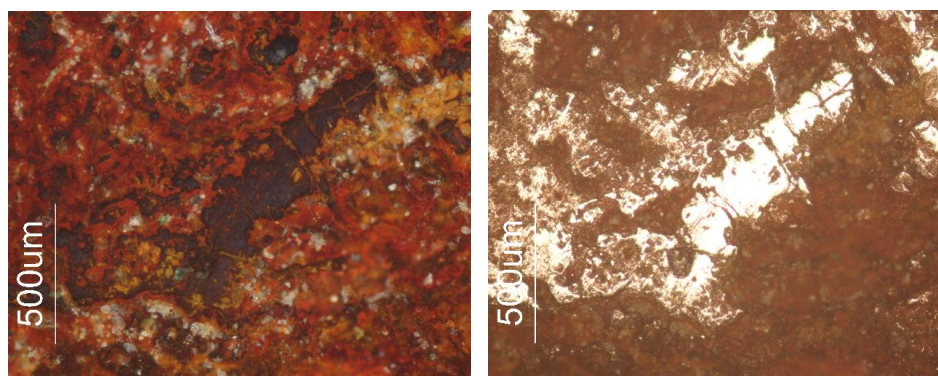
Tal como foi observado pelo micro-Raman, as fases mais abundantes identificadas por microscopia óptica de luz reflectida foram a malaquite e os óxidos de ferro.

O exemplar característico do grupo das verdes, **SP1690** é na sua maioria constituído por malaquite, que apresenta descontinuidades de crescimento (**Figuras 15 e 16**).

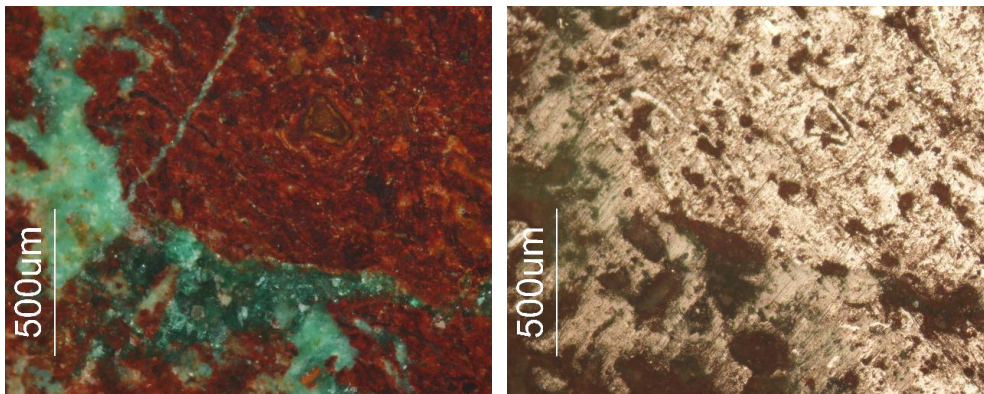


Figuras 15 e 16. Imagens do exemplar SP1690 evidenciando amostras de malaquites com descontinuidades de crescimento (XPL).

A amostra **SP1635** (representante do grupo dos vermelhos) apresenta essencialmente óxidos de ferro com maior ou menor hidratação, respectivamente goetite e hematite (**Figuras 17 e 18**). A malaquite apresenta características de um desenvolvimento tardio, aproveitando zonas de lacuna (**Figuras 19 e 20**).



Figuras 17 e 18. Imagens do exemplar SP1635 evidenciando fases de crescimento misto, de óxidos de ferro, em que na imagem da direita sob PPL a hematite apresenta maior reflectância que a goetite. (XPL à esquerda e PPL à direita)



Figuras 19 e 20. Imagens do exemplar SP1635 (XPL à esquerda e PPL à direita) evidenciando o desenvolvimento tardio de malaquite nas zonas de lacuna.

Na amostra **SP2823** (representante do grupo dos castanhos) confirma-se a presença de malaquite nas zonas verdes (**Figuras 21 e 22**). Nas partes com tons escuros ocorrem talvez sulfuretos de cobre - nomeadamente covelite, digenite e pirite (**Figuras 23 e 24**). Nas partes com tons amarelados foram identificados de óxidos de ferro (**Figuras 25 e 26**).

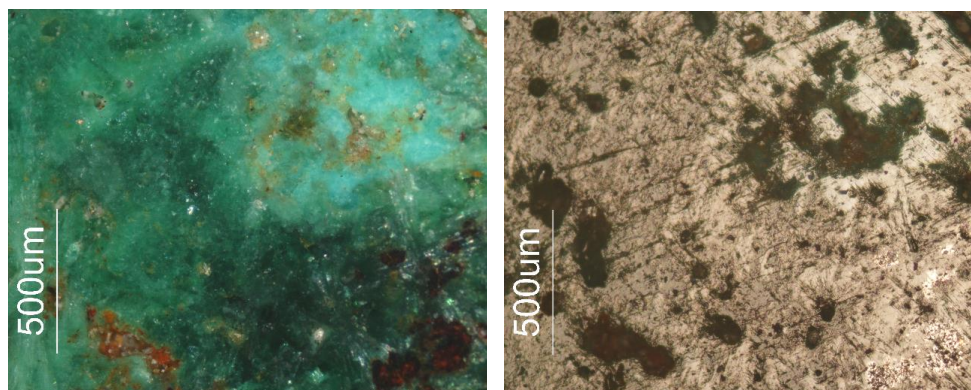
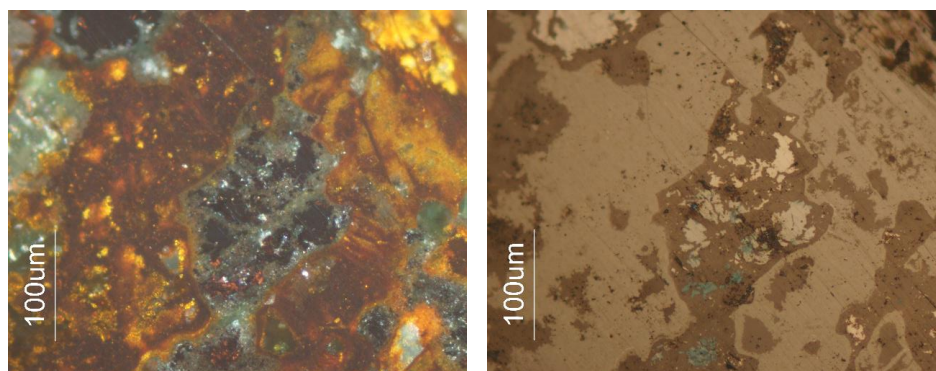
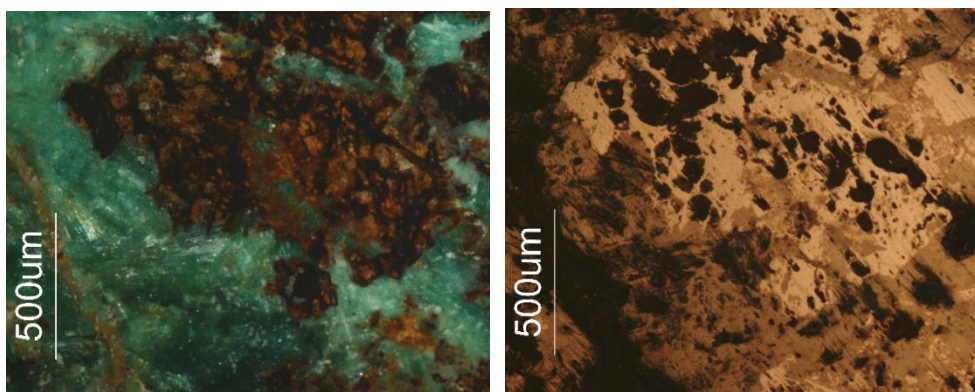


Figura 21 e 22. Malaquites (XPL à esquerda e PPL à direita)

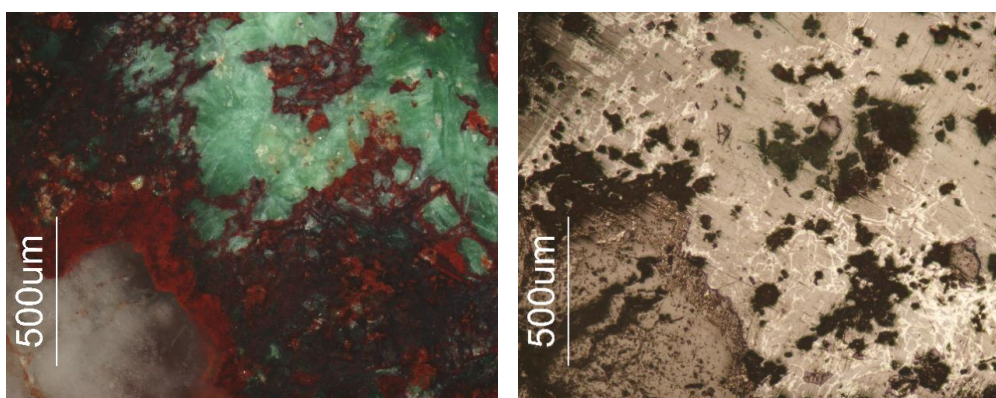


Figuras 23 e 24. Imagens do exemplar SP2823 evidenciando malaquite e a possível presença de fases primárias de sulfuretos de cobre (XPL à esquerda e PPL à direita).



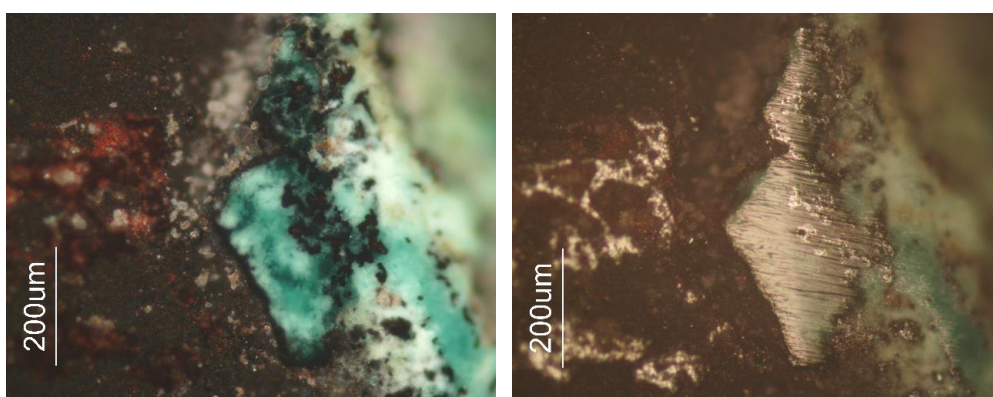
Figuras 25 e 26. Imagens do exemplar SP2823 evidenciando a possível presença de óxidos de ferro (XPL à esquerda e PPL à direita).

O exemplar **SP0743** (outro representante do grupo dos vermelhos) apresenta malaquite tardia (isto é de substituição de óxidos de ferro e crescimento em zonas de lacuna e fractura) e zonas com quartzo (**Figuras 27 e 28**).

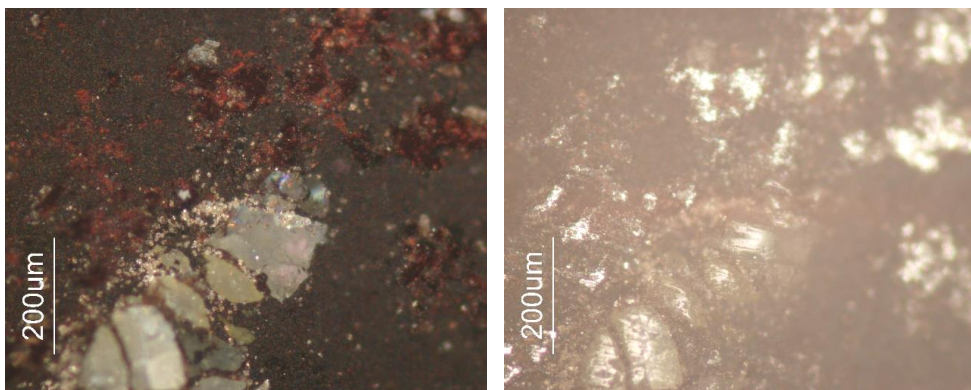


Figuras 27 e 28. Imagens do exemplar SP0743 evidenciando zonas de substituição de óxidos de ferro por malaquite tardia. (XPL à esquerda e PPL à direita)

Por fim, o exemplar representante das amostras de minérios pretos, a amostra **SP0208** apresenta malaquite em matriz de óxidos (**Figuras 29 e 30**) e zonas com quartzo (**Figuras 31 e 32**).



Figuras 29 e 30. Imagens do exemplar SP0208 (XPL à esquerda e PPL à direita) evidenciando malaquite em matriz de óxidos de ferro.



Figuras 31 e 32. Imagens do exemplar SP0208 evidenciando uma matriz de óxidos com quartzo (XPL à esquerda e PPL à direita).

4.4.2. Mapas de Distribuição Elemental

Nos cinco exemplares representativos da colecção de São Pedro foram igualmente efectuados mapas de distribuição elemental por micro espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias, para identificar a associação dos elementos significativos, tal como o cobre, arsénio e ferro.

Na amostra **SP1690** (verdes) destaca-se a associação do arsénio tanto ao cobre como ao ferro (Figura 33).

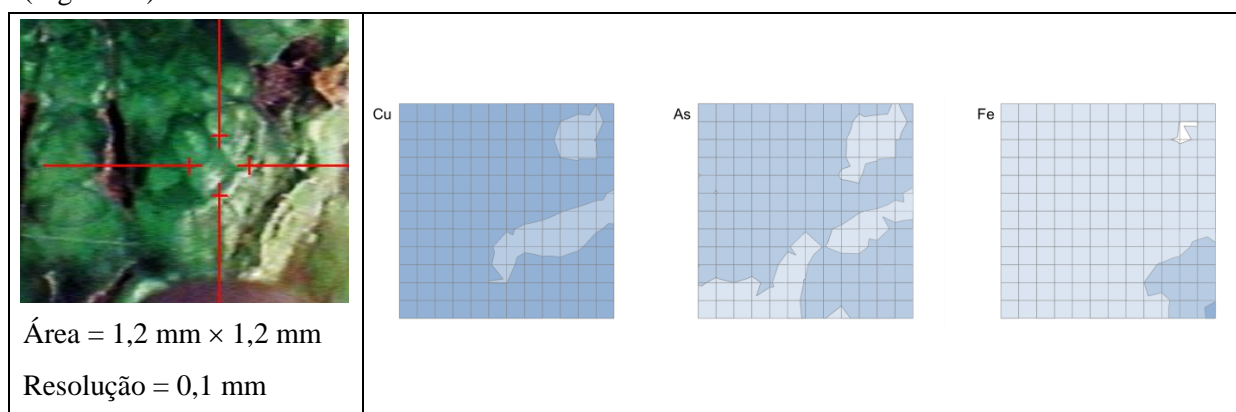


Figura 33. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP1690 com a correlação do arsénio tanto com o cobre como com o ferro.

A amostra **SP1635** (representante do grupo dos vermelhos) apresenta o arsénio associado ao ferro nas zonas mapeadas. O cobre encontra-se associado ao níquel e ao fósforo (Figura 34), no entanto, noutra zona o fósforo encontra-se associado ao ferro (Figura 35), o que evidencia a complexidade destas amostras de minérios.

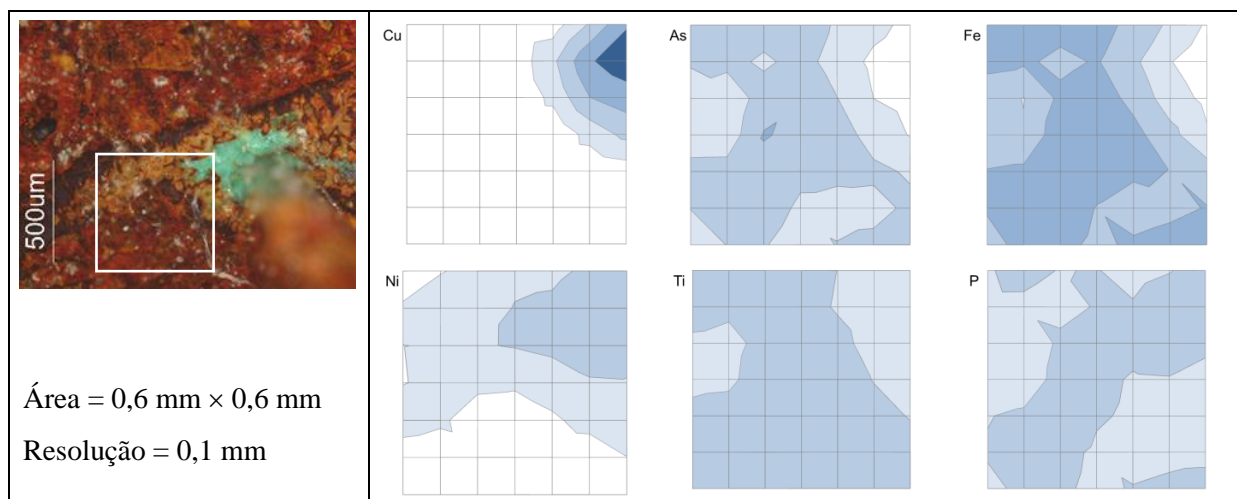


Figura 34. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP1635 onde se evidencia a associação entre o ferro e o arsênio.

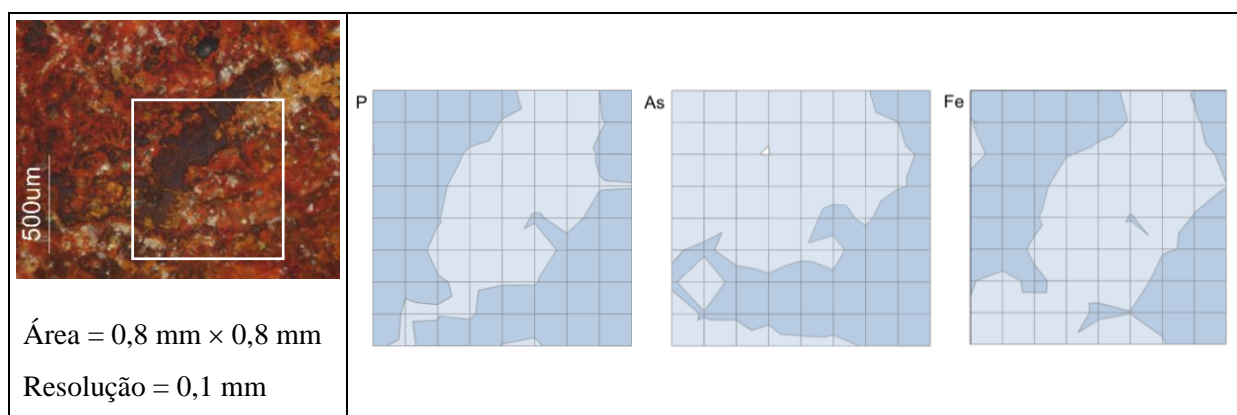


Figura 35. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP1635 onde se evidencia a associação entre o ferro e o fósforo.

As duas zonas mapeadas da amostra **SP2823** (representante do grupo dos castanhos) apresentam o manganês, o titânio e, em especial, o arsênio associado ao ferro nas áreas avermelhadas (Figura 36). Nas áreas verdes o cobre encontra-se associado ao níquel.

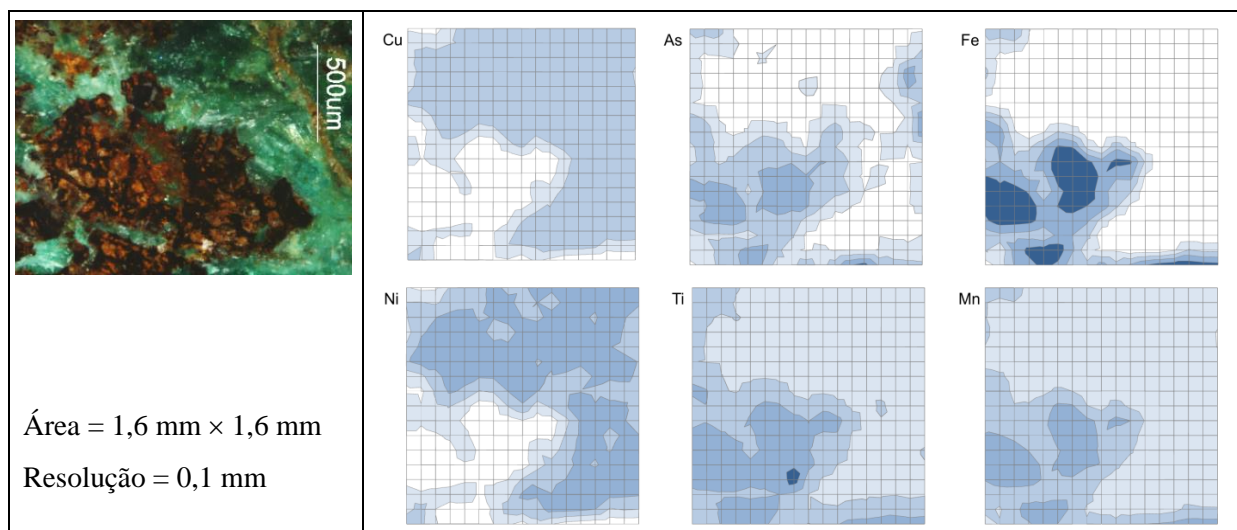


Figura 36. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP2823 onde se evidencia a associação entre o arsênio e o ferro.

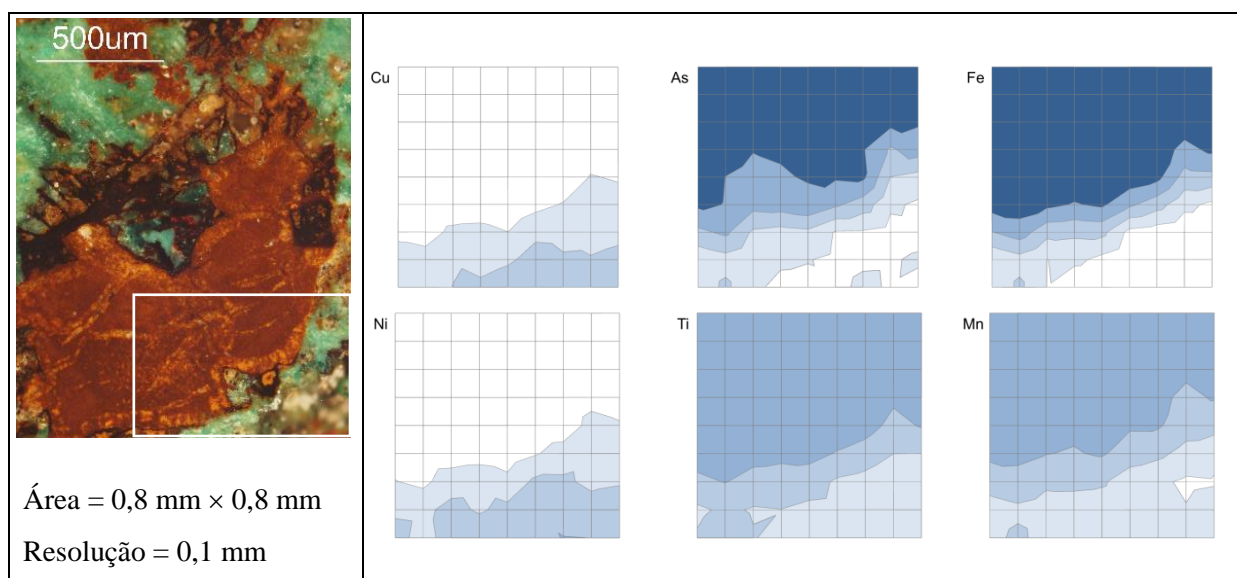


Figura 37. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP2823 onde se evidencia a associação entre o arsênio e o ferro.

As amostras **SP0743** (vermelhos) e **SP0208** (pretos) não têm na sua constituição arsênio, tendo sido identificada uma correlação entre os elementos cobre, fósforo e cálcio (Figura 38). Ainda no minério **SP0208** o cobre aparece associado ao fósforo (Figura 39), sugerindo a presença de pseudomalaquite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) e/ou libetenite ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$).

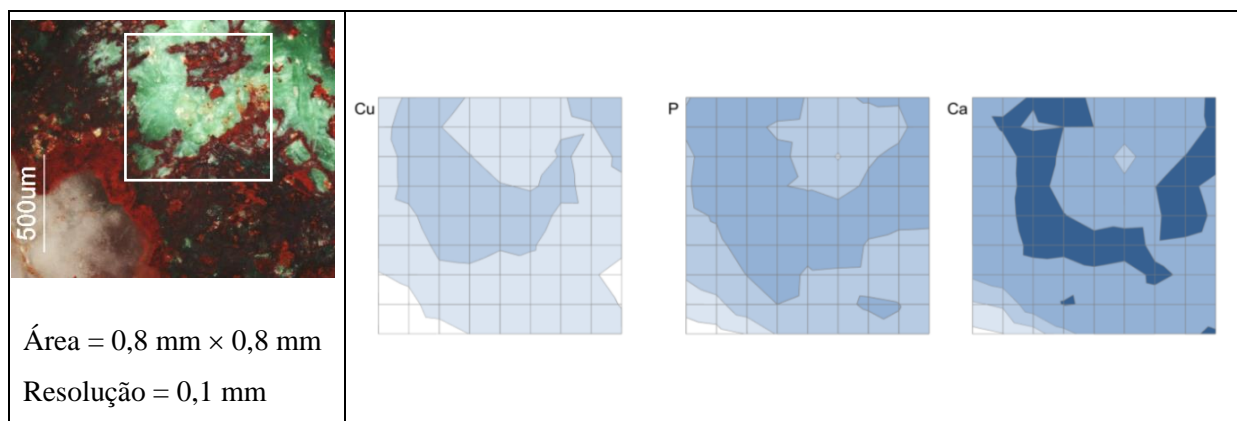


Figura 38. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP0743 onde podemos ver uma correlação entre o cobre, fósforo e cálcio.

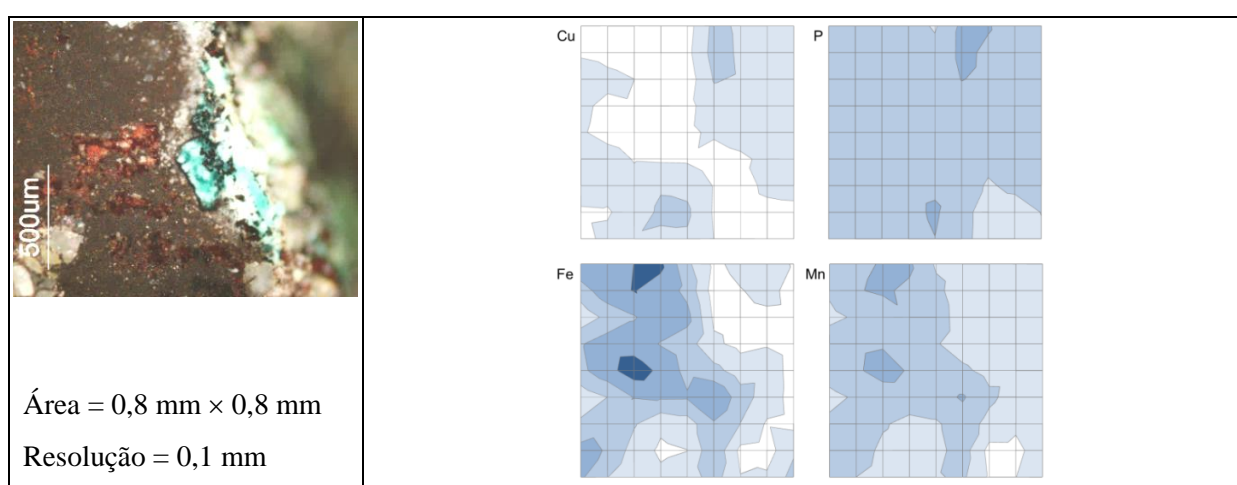


Figura 39. Mapa de micro-EDXRF da amostra SP0208 com a correlação de cobre e fósforo.

Em alguns dos exemplares seleccionados efectuaram-se também mapas de distribuição elementar por micro-PIXE de forma a refinar os resultados obtidos nos mapas de micro-EDXRF e identificar se a presença de arsénio poderia ser associada à cor da amostra.

Na área analisada do exemplar **SP1690** (representante do grupo dos verdes) foi possível identificar que o arsénio se encontra preferencialmente associado ao ferro (Figura 40), sendo que o arsénio também se correlaciona com o cobre nos mapas de distribuição obtidos por micro-EDXRF.

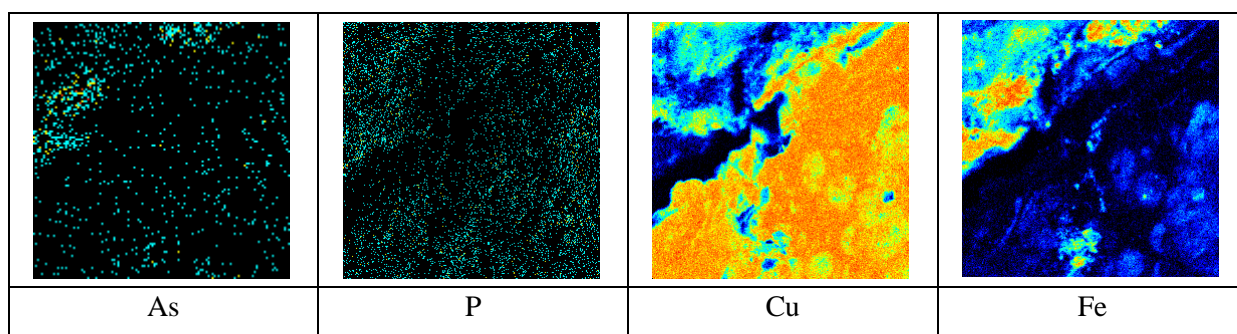


Figura 40. Mapa de micro-PIXE onde o arsénio está associado ao ferro (área = 2,64 mm × 2,64 mm).

No exemplar **SP1635** (representante do grupo dos vermelhos) foi possível identificar uma associação significativa entre o arsénio, o fósforo e o cobre (Figura 41).

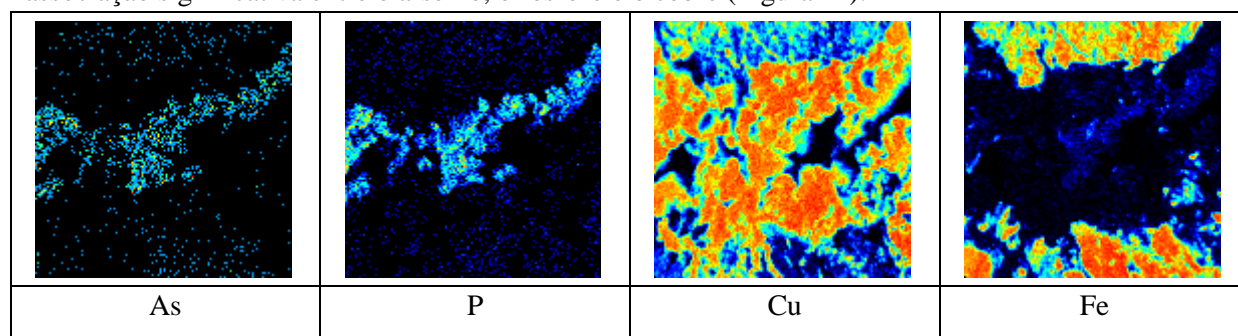


Figura 41. Mapa de micro-PIXE da amostra SP1635 onde podemos reparar que o arsénio está associado ao fósforo e ao cobre (área = 2,86 mm × 2,86 mm).

No exemplar **SP2823** (representante do grupo dos castanhos) foi possível identificar que o arsénio também se encontra associado ao ferro (esta correlação foi identificada nas zonas vermelhas por micro-EDXRF), enquanto que o cobre se encontra associado ao fósforo (Figura 42).

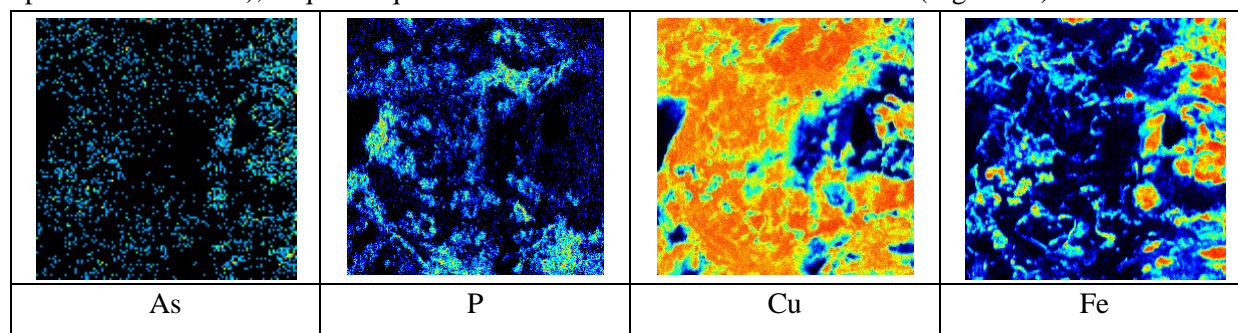


Figura 42. Mapa de micro-PIXE do exemplar SP2823 apresentando o arsénio associado ao ferro e o fósforo associado ao cobre (área = 2,64 mm × 2,64 mm).

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A presente discussão será feita com base no pressuposto de que as amostras de minérios em estudo não se tratam de partes de minérios rejeitados durante o processo de produção dos artefactos em cobre realizado no povoado de São Pedro, mas sim que minérios semelhantes a estes terão sido utilizados na produção metalúrgica. No entanto é importante admitir a possibilidade da primeira hipótese.

A malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), a pseudomalaquite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) e a libetenite ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$), como se observou por microscopia de luz reflectida, apresentam nos exemplares dos grupos castanhos, vermelhos e pretos, características de um desenvolvimento tardio, ocupando zonas de fractura ou lacuna. No grupo dos verdes, a malaquite apresenta as distintivas descontinuidades no crescimento, evidenciado pelas suas formas botrioidais.

O titânio foi um elemento frequentemente identificado nas análises elementares e nos espectros de Raman da malaquite bem como nos óxidos e oxihidróxidos, a banda aos 144 cm^{-1} demonstra a presença da anatase (TiO_2). É no entanto importante referir que no caso dos espectros de Raman da malaquite a presença da anatase parece ser indicada pela grande intensidade da banda aos 144 cm^{-1} , porém, Frost e colegas (2002) referem essa banda como pertencente à malaquite.

Relativamente a alguns elementos como níquel, arsénio, cálcio e cloro, também identificados frequentemente por micro-EDXRF e PIXE, não foi possível identificar conclusivamente o composto correspondente. Tal deve-se provavelmente ao facto de se encontrarem em baixas concentrações e muito dispersos nas amostras de minérios (ver discussão abaixo). O crómio e o chumbo identificados em apenas duas amostras referem-se a crocoíte (pequenas partículas amarelas), um cromato de chumbo (PbCrO_4).

A hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é bastante mais frequentes nas zonas pretas e vermelhas e a goetite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) nas zonas mais castanhas. É importante referir que estes compostos de ferro nestas amostras são ricos em manganês, tal como indicado nas análises de Raman pelas bandas características do dióxido de manganês (612 e 659 cm^{-1}) presentes em quase todos os espectros de hematite e de goetite [16]. Pontualmente também foi identificada cuprite (Cu_2O) (pequenas partículas vermelhas) e tenorite (CuO) (pequenas partículas pretas). As zonas translúcidas/transparentes, muito frequentes em quase todas as amostras, apresentam nas análises elementares picos intensos de silício correspondentes a quartzo (SiO_2), identificado por Raman.

A caracterização analítica dos exemplares de São Pedro permitiu identificar os principais constituintes destas amostras de minérios cupríferos, bem como associar os elementos químicos importantes para a metalurgia pré-histórica do cobre com os diferentes compostos mineralógicos destas amostras (Figura 43).

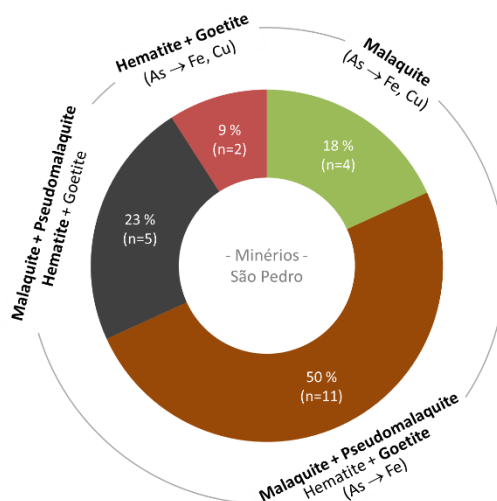


Figura 43. Principais constituintes das amostras de minérios do povoado Calcolítico de São Pedro.

As amostras de minérios com maior teor de cobre (grupo dos verdes) demonstraram ser constituídos essencialmente por malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Pelo contrário, os exemplares do grupo dos vermelhos são constituídos principalmente por hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goetite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$). Neste caso, a utilização dos vermelhos como fonte de cobre dependeria da presença de quantidades significativas de malaquite e pseudomalaquite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$). Os restantes exemplares (grupo dos castanhos e grupo dos pretos) são constituídos por minérios mistos com a presença significativa de malaquite e pseudomalaquite, bem como de hematite e goetite. A libetenite ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$) foi frequentemente identificada nos conjuntos pretos e vermelhos, tendo sido a celadonite ($(\text{K},\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})\text{AlSi}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) no grupo mais complexo de amostras de São Pedro, o grupo castanho.

Os compostos mineralógicos e respectivos elementos químicos associados identificados nas amostras de minérios de São Pedro são muito semelhantes ao que é descrito na literatura geológica da zona em que se desenvolveu este povoado arqueológico. Nomeadamente na notícia explicativa [17], bem como num estudo de caracterização mineralógica da Mina de Miguel Vacas [18], um jazigo de cobre situado a aproximadamente 15 km do povoado de São Pedro. Ambas as fontes referem que esta área é geologicamente marcada pelos quartzodioritos envolvidos por xistos, com indícios de Fe-Mn e Cu. Por conseguinte, a região apresenta mineralizações de um material terroso de Fe-Mn e, como mineralizações de cobre, a malaquite, a pseudomalaquite, a libetenite, o cobre nativo, a calcopirite e a pirite associados a filões de quartzo.

É importante referir que nas amostras em estudo não foram identificados sulfuretos primários de cobre (calcopirites e pirites), o que pode ser explicado pelo facto destas se encontrarem apenas em zonas mais profundas, tendo dado origem aos minerais secundários (malaquites, pseudomalaquites e libetenites) nas zonas mais superficiais exploradas durante a pré-história.

Relativamente aos outros elementos vestigiais associados, como o cálcio, cloro, níquel e arsénio, não foram identificados os compostos correspondentes por se encontrarem em baixa concentração e dispersos pelas amostras de minérios. No entanto estes elementos são característicos desta zona geográfica, tendo sido identificados no estudo de Fernandes 2012 em todas as amostras (43) da mina de Miguel Vacas, associados aos óxidos e oxihidróxidos de ferro, bem como às malaquites, pseudomalaquites e libetenites.

No caso específico do arsénio, a sua adsorção, tanto nos óxidos e oxihidróxidos de ferro, como nos carbonatos de cobre (que acontece essencialmente nas descontinuidades de crescimento das malaquites) é muito comum e largamente descrita na literatura [19,20,21]. O facto de estar adsorvido (o que torna a sua identificação mais complexa), de se encontrar em baixas concentrações e disperso pelas amostras de minérios e ainda graças à sobreposição de bandas características do arsénio adsorvido e as da malaquite, pseudomalaquite e libetenite não permitem uma identificação conclusiva dos compostos de arsénio [19]. No entanto é de salientar que muitos dos espectros de hematite e de goetite apresentam uma ligeira elevação pouco definida por volta dos $817\text{-}840\text{cm}^{-1}$, que aparece referido na literatura e que corresponderá muito provavelmente ao arsénio adsorvido nas hematites e goetites [21,22,23].

Os teores relativamente reduzidos e variáveis de arsénio nos diferentes exemplares não permitem relacionar directamente a cor com o teor de arsénio contido o que levaria a uma divergência na ideia de as cores poderem significar uma forma de escolha de minérios mais ricos em arsénio. Apesar de algumas das amostras de minérios apresentarem um teor reduzido de arsénio, põe-se a hipótese destes também poderem ter dado origem aos artefactos em cobre arsenical de São Pedro já que se sabe que é possível obter cobres arsenicais a partir de minérios com muito pouco arsénio. Sendo que o arsénio só volatiliza a partir dos 600°C , e abaixo dessa temperatura, ele tem uma grande afinidade pela matriz metálica, e em vez de volatilizar liga-se ao cobre [24, 25].

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho constitui um passo significativo na caracterização da metalurgia calcolítica do cobre no sul de Portugal, referindo-se ao estudo de vestígios de amostras de minérios que foram efectivamente utilizados num povoado pré-histórico. O conhecimento material é também um passo fundamental para a tomada de decisão relativa à preservação e tratamento dos objectos em Conservação e Restauro.

A metodologia analítica revelou ser expedita e eficaz na caracterização destas amostras de minérios de carbonatos de cobre, os quais apresentam por vezes a presença significativa de óxidos/oxihidróxidos de ferro. A semelhança mineralógica destas com as fontes de cobre da região, nomeadamente os minérios da Mina de Miguel Vacas, sugere que os minérios utilizados no povoado de São Pedro poderiam ser provenientes de minas desta região do sul de Portugal. Acresce que a composição destas indicia que a recolha dos minérios aconteceria apenas nas zonas superficiais.

A existência de teores reduzidos e variáveis de arsénio em associação, tanto aos carbonatos de cobre, como aos óxidos/oxihidróxidos de ferro, parece ser um factor impeditivo para a selecção dos minérios de cobre mais ricos em arsénio através da sua cor. No conjunto agora estudado, apenas se destacam as amostras de minérios “pretos” pela ausência de arsénio, o que, no entanto, também não auxiliaria na produção de cobres arsenicais.

As amostras de minérios de cobre do povoado calcolítico de São Pedro sugerem que os cobres arsenicais do III milénio a.C. nesta região seriam uma produção resultante da utilização fortuita de fontes de cobre com teores elevados de arsénio. Uma eventual triagem apenas poderia ser feita através da selecção dos produtos da redução de minérios e não pela escolha prévia de minérios de cobre mediante a sua cor, característica esta que seria de extrema importância na identificação dos minérios mais ricos em cobre.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Mataloto, R., and R. Boaventura. 2009. "Entre vivos e mortos nos IV e III Milénios a.n.e. do Sul de Portugal: Um balanço relativo do povoamento com base em datações pelo radiocarbono." *Revista Portuguesa de Arqueologia* 12: 31–77.
- [2] Rovira, S., and I. Montero-Ruiz. 2013. "Metal matters innovative technologies and social change in prehistory and antiquity."
- [3] O'Brien, W. 2014. "*Prehistoric copper mining in Europe*." First Edit. New York: Oxford University Press.
- [4] Müller, R., G. Goldenberg, M. Bartelheim, and M. Kunst. 2007. "Zambujal and the beginnings of metallurgy in southern Portugal."
- [5] Rovira, S. 2004. "Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la prehistoria de la Península Ibérica." *Revista de Historia* 17: 9–40.
- [6] Carvalho, A. F. 2003. "O final do neolítico e o calcolítico no baixo Côa (Trabalhos do parque arqueológico do vale do Côa , 1996-2000)." *Revista Portuguesa de Arqueologia* 6 (3): 229–73.
- [7] Gauß, R. 2013. "The development of metallurgy on the Iberian Peninsula . Tech- Nological and Social Patterns of a Long-Term Innovation Process." *Research Cluster 2- Metal Matters: Innovative Technologies and Social Change in Prehistory and Antiquity.*, no. March: 209–29.
- [8] Valério, P, R. O. Vidigal, M. F. Araújo, A. M. M. Soares, and R. J. C. Silva. 2016. "The manufacture of copper weapons and tools from the chalcolithic settlement of São Pedro (Portugal)." *Materials and Manufacturing Processes* 6914 (September).
- [9] Ruiz-Taboada, A., and I. Montero Ruiz. 1999. "The oldest metallurgy in western Europe." *Antiquity* 73 (March): 897–903.
- [10] Vidigal, R. O., P. Valério, M. F. Araújo, and A. M. M. Soares. 2016. "Micro-EDXRF study of chalcolithic copper- based artefacts from southern Portugal." *X-Ray Spectrometry* 45 (May 2015): 63–68.
- [11] Mataloto, Rui, C. Costeira, and C. Roque. 2000. "Vivência e memória - A ocupação campaniforme do povoado de São Pedro (Redondo, Alentejo Central)," 1–24.
- [12] Mataloto, Rui. 2010. "O 3º/4º Milénio a.C. No povoado de São Pedro (Redondo, Alentejo Central): Fortificação e povoamento na planície centro alentejana." *Transformação E Mudança No Centro E Sul de Portugal: 4º E 3º Milénios A.n.e. Actas Do Colóquio Internacional*, 263–95.
- [13] Valério, P., A. M. M. Soares, and M. F. Araújo. 2017. "An overview of chalcolithic copper metallurgy from southern Portugal" 10: 1–33.
- [14] Bronk, H., S. Röhrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, H. E. Gorny, A. Herold, and U. Waldschläger. 2001. "ArtTAX - A new mobile spectrometer for energy-dispersive micro x-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371 (3): 307–16.
- [15] Alves, C., H. Breese, E. Alves, A. Paúl, M. R. da Silva, M. F. da Silva, and J. C. Soares. 2000. "Micron scale analysis of SiC/SiCf composites using the new Lisbon nuclear microprobe." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 161–163: 334–38.
- [16] Montagner, C., Diogo S., Joana P., M. J. Melo, and M. Vilarigues. 2013. "Ochres and Earths : Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103. Elsevier B.V.: 409–16.
- [17] Carvalhosa, A. B., F. Gonçalves, and V. Oliveira. 1987. "Notícia explicativa da carta geológica de Portugal 1/50.000. folha 36-D. Redondo." *Serviços Geológicos de Portugal*.
- [18] Fernandes, G. P. 2012. "*Mineralizações de cobre da mina de Miguel Vacas: Caracterização*

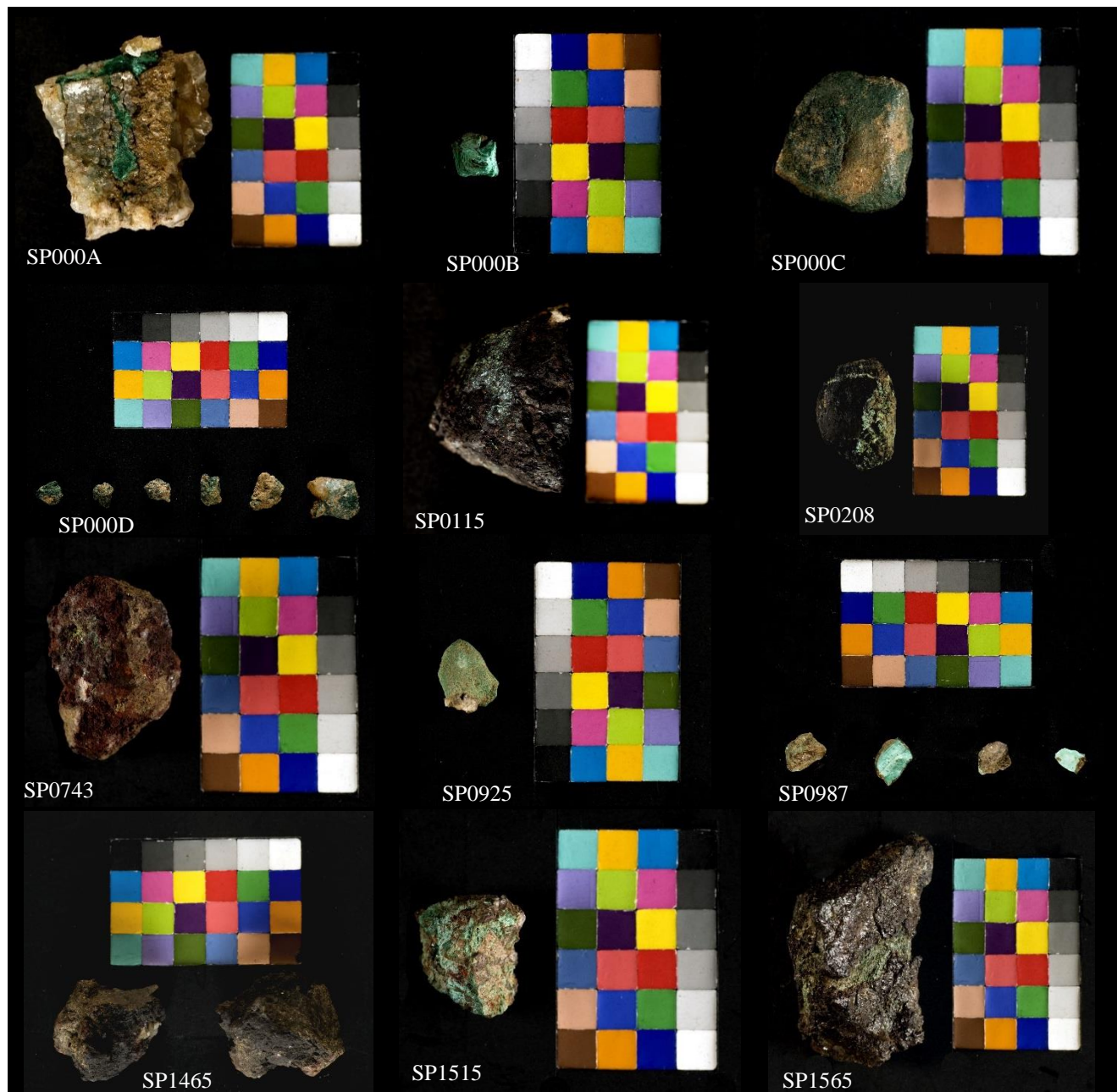
petrográfica e geoquímica.” Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.

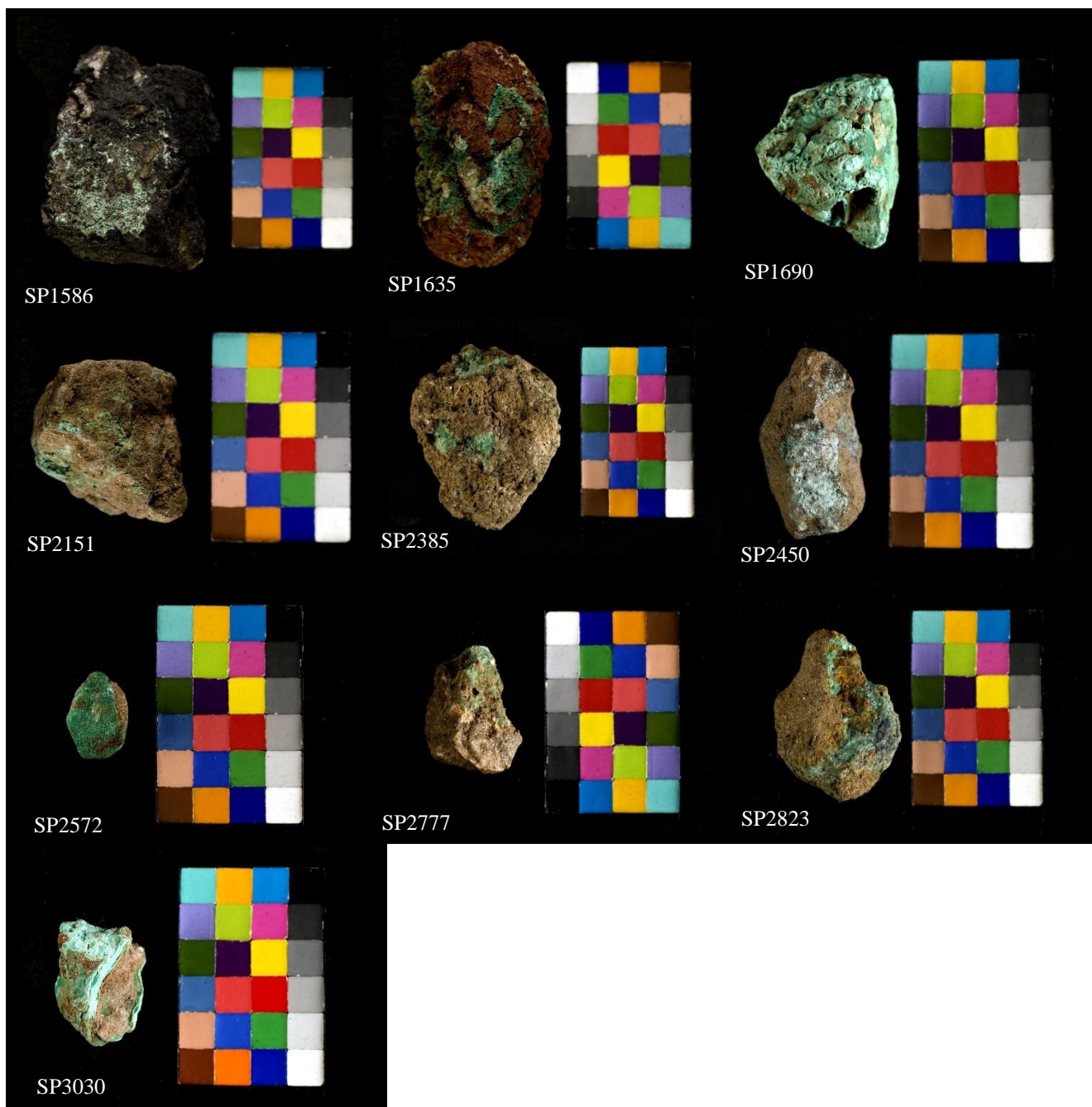
- [19] Myneni, S. C. B., S. J. Traina, G. A. Waychunas, and T. J. Logan. 1998. “Experimental and Theoretical Vibrational Spectroscopic Evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions , solids , and at mineral-water interfaces.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (19): 3285–3300.
- [20] Manasse, A., and M. Mellini. 2006. “Iron (hydr) oxide nanocrystals in raw and burnt sienna pigments.” *European of Minerals* 18: 845–53.
- [21] Goldberg, S., and C. T. Johnston. 2001. “Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements , vibrational spectroscopy , and surface complexation modeling.” *Colloid and Interface Science* 234: 204–16.
- [22] Muller, K., V. S. T. Ciminelli, M. S. S. Dantas, and S. Willscher. 2010. “A comparative study of As (III) and As (V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy.” *Water Research* 44 (Iii): 5660–72.
- [23] Das, S., and M. J. Hendry. 2011. “Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes.” *Chemical Geology* 290 (3–4). Elsevier B.V.: 101–8.
- [24] Hanning, E., R. Gauß, and G. Goldenberg. 2010. “Metal for Zambujal: Experimentally reconstructing a 5000-year-old technology.” *Trabajos de Prehistoria* 67 (2): 287–304.
- [25] Gauß, Roland. 2013. “The Development of Metallurgy on the Iberian Peninsula . Tech- Nological and Social Patterns of a Long-Term Innovation Process.” *Research Cluster 2- Metal Matters: Innovative Technologies and Social Change in Prehistory and Antiquity.*, no. March: 209–29.
- [26] Goldsmith, J. A., and S. D. Ross. 1968. “The infra-red spectra of azurite and malachite.” *Spectrochimica Acta* 24A (February): 2131–37.
- [27] Frost, R. L., W. N. Martens, L. Rintoul, E. Mahmutagic, and J. T. Klopogge. 2002. “Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K,” 252–59.
- [28] Frost, R. L., P. A. Williams, W. Martens, J. T. Klopogge, and P. Leverett. 2002. “Raman spectroscopy of the basic copper phosphate minerals cornetite, libethenite, pseudomalachite, reichenbachite and ludjibaite.” *Journal of Raman Spectroscopy* 33 (4): 260–63.
- [29] Kharbish, S., P. Andráš, J. Luptáková, and S. Milovská. 2014. “Spectrochimica Acta Part A : Molecular and biomolecular spectroscopy Raman spectra of oriented and non-oriented Cu hydroxy-phosphate minerals : libethenite , cornetite , pseudomalachite , reichenbachite and ludjibaite.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130. Elsevier B.V.: 152–63.
- [30] Solache-Carranco, H., G. Juárez-Díaz, M. Galván-Arellano, J. Martínez-Juárez, G. Romero-Paredes R., and R. Peña-Sierra. 2008. “Raman Scattering and Photoluminescence Studies on Cu₂O.” *2008 5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2008*, no. CCE: 421–24.
- [31] Kingma, K. J., and R. J. Hemley. 1994. “Raman Spectroscopic Study of Microcrystalline Silica.” *American Mineralogist* 79 (3–4): 269–73.
- [32] Ohsaka, T., F. Izumi, and Y. Fujiki. 1978. “Raman Spectrum of Anatase, TiO₂.” *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (6): 321–24.
- [33] Chrzanowski, J., and J.C. Irwin. 1989. “Raman Scattering from Cupric Oxide.” *Solid State Communications* 70 (I): 11–14.

8. ANEXOS

8.1. Colecção de amostras de minérios de São Pedro (Redondo)

Tabela 1. A colecção de vinte e duas amostras de minérios com escala de cor (cada quadrado de cor 4mm x 4mm).





8.2. Caracterização Microscópica de Reflexão

SP1690

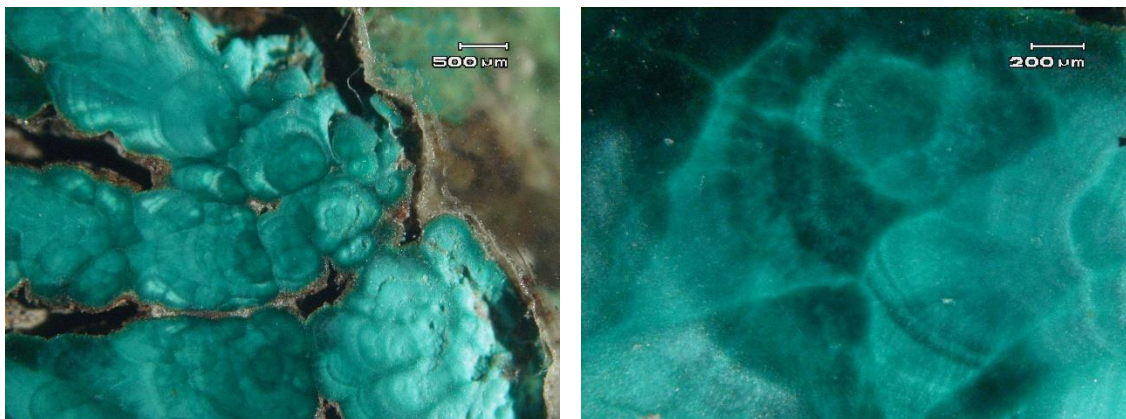


Figura 1 e 2. Malaquite com descontinuidades de crescimento (XPL).

SP1635

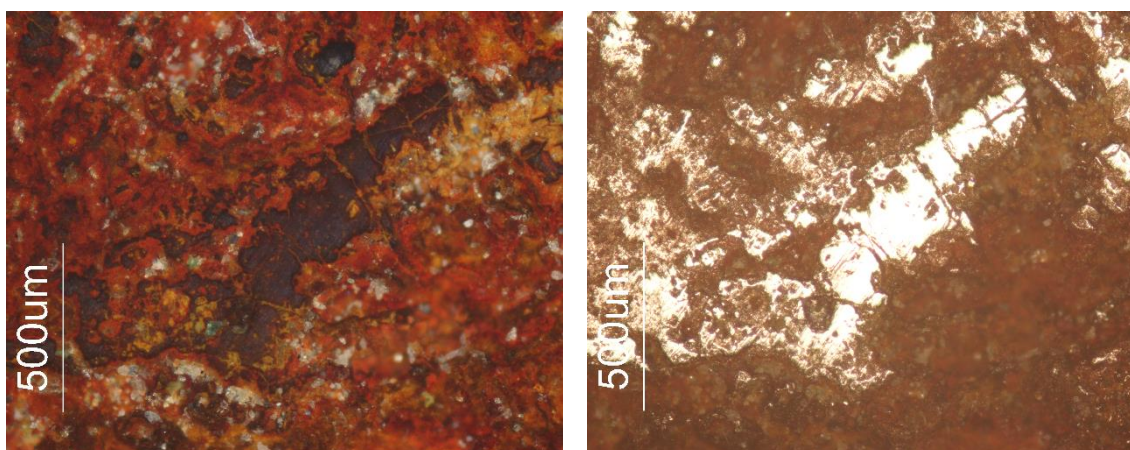


Figura 3 e 4. Fases de crescimento misto, de óxidos de ferro, em que na imagem da direita sob PPL a hematite apresenta maior refletância que a goetite (XPL à esquerda e PPL à direita).

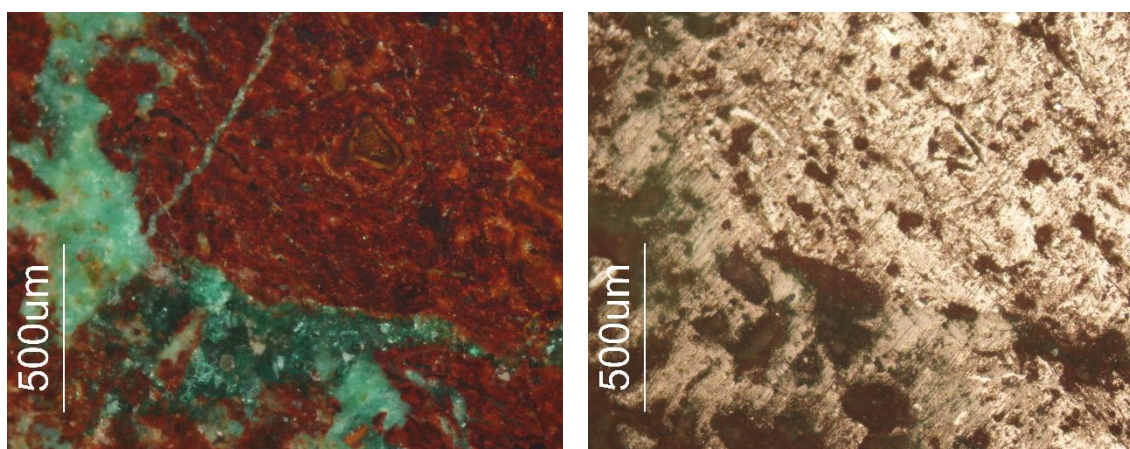


Figura 5 e 6. Característica tardia de malaquite (desenvolvimento tardio aproveitando zonas de lacuna) (XPL à esquerda e PPL à direita).

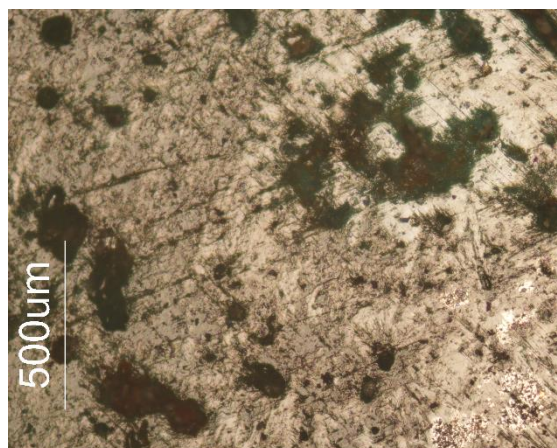
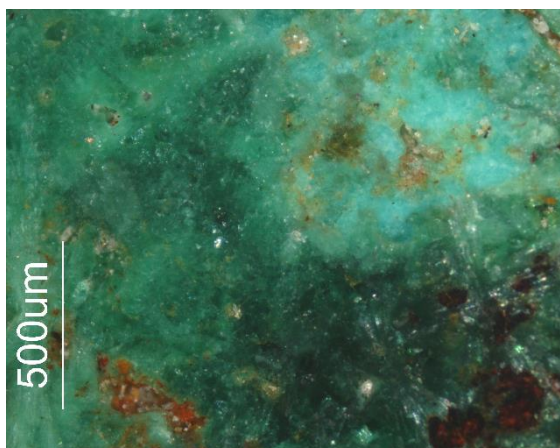


Figura 7 e 8. Malaquites (XPL à esquerda e PPL à direita).

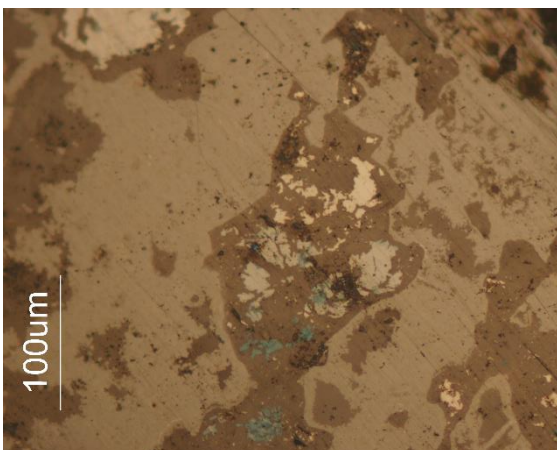
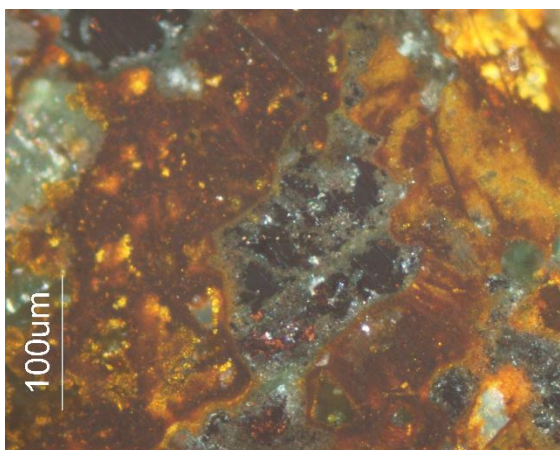


Figura 9 e 10. Malaquite e a possível presença de fases primárias de sulfuretos de cobre (XPL à esquerda e PPL à direita).

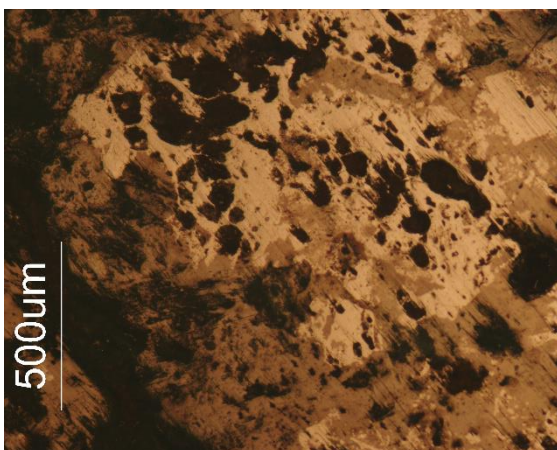
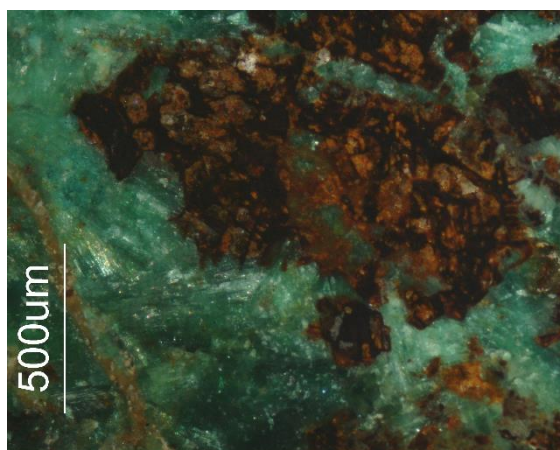


Figura 11 e 12. A presença de óxidos de ferro (XPL à esquerda e PPL à direita).

SP0743

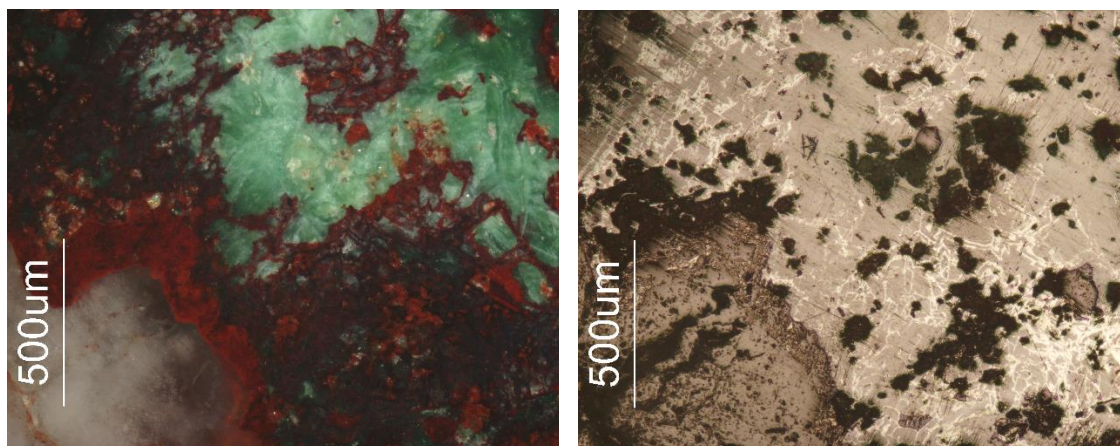


Figura 13 e 14. Zonas de substituição de óxidos de ferro por malaquites tardias (XPL à esquerda e PPL à direita).

SP0208

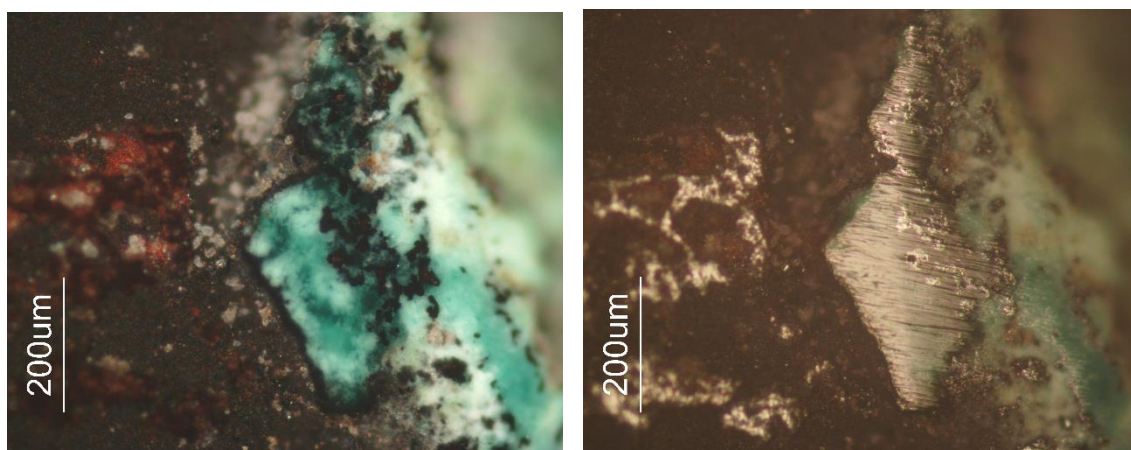


Figura 17 e 18. Malaquite em matriz de óxidos de ferro (XPL à esquerda e PPL à direita).

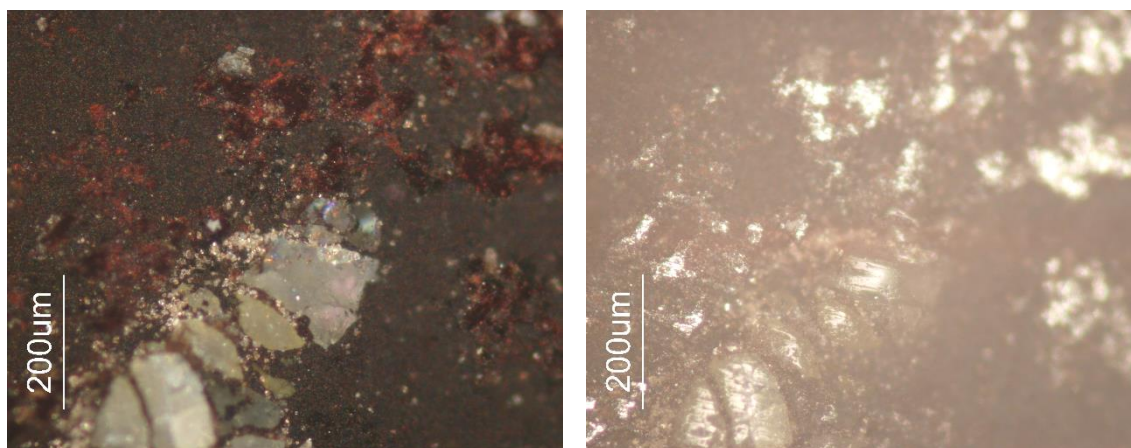


Figura 19 e 20. Matriz de óxidos com quartzo (XPL à esquerda e PPL à direita).

8.3. Mapas de Micro espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias

SP1690

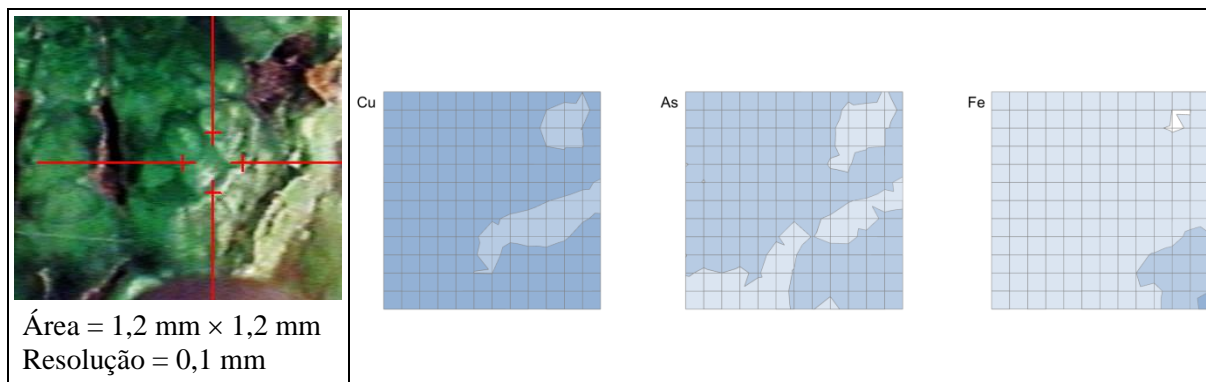


Figura 21. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a correlação do arsênio tanto com o cobre como com o ferro.

SP1635

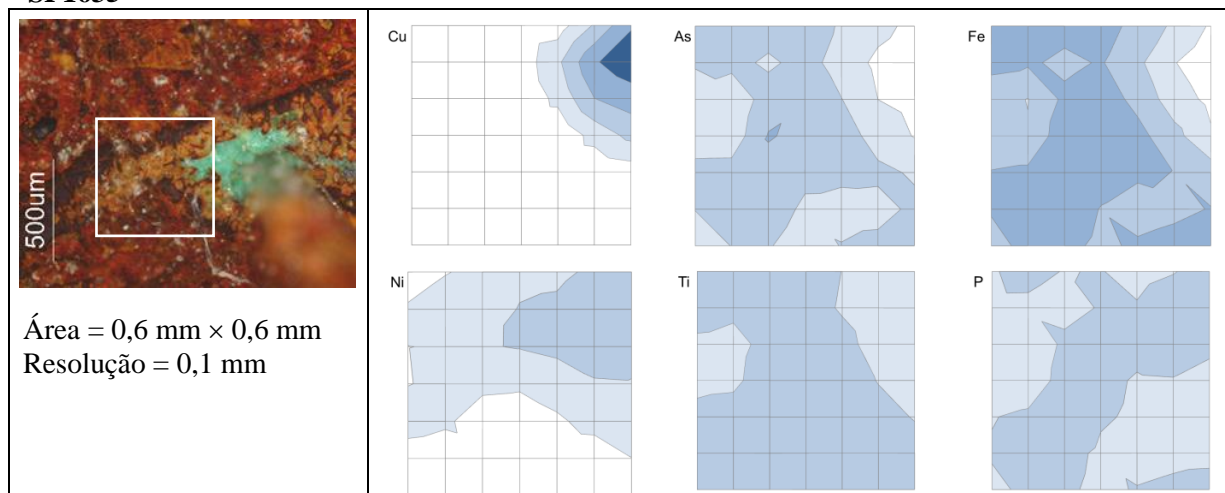


Figura 22. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a associação entre o ferro e o arsênio.

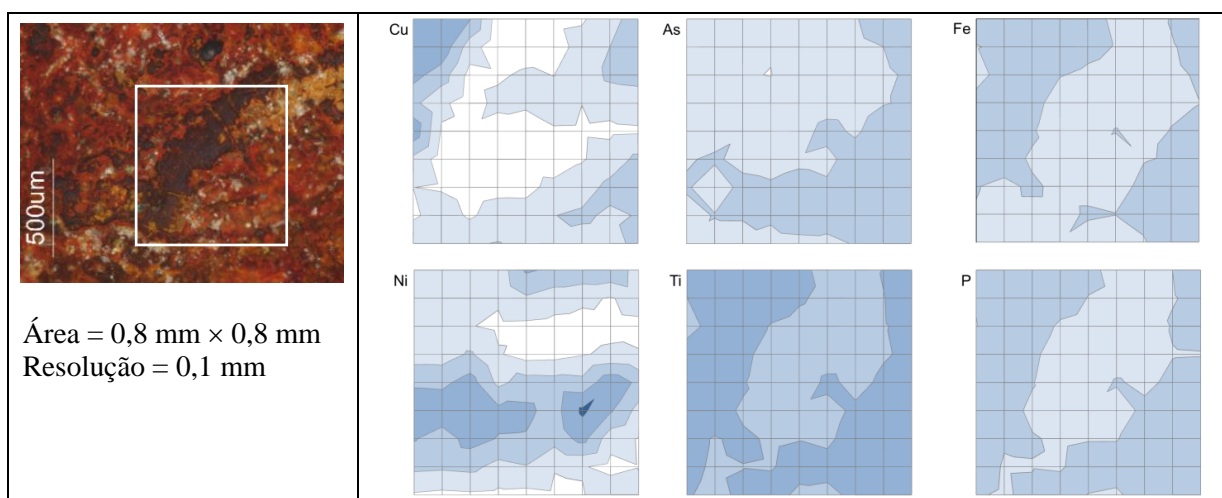


Figura 23. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a associação entre o ferro o fósforo.

SP2823

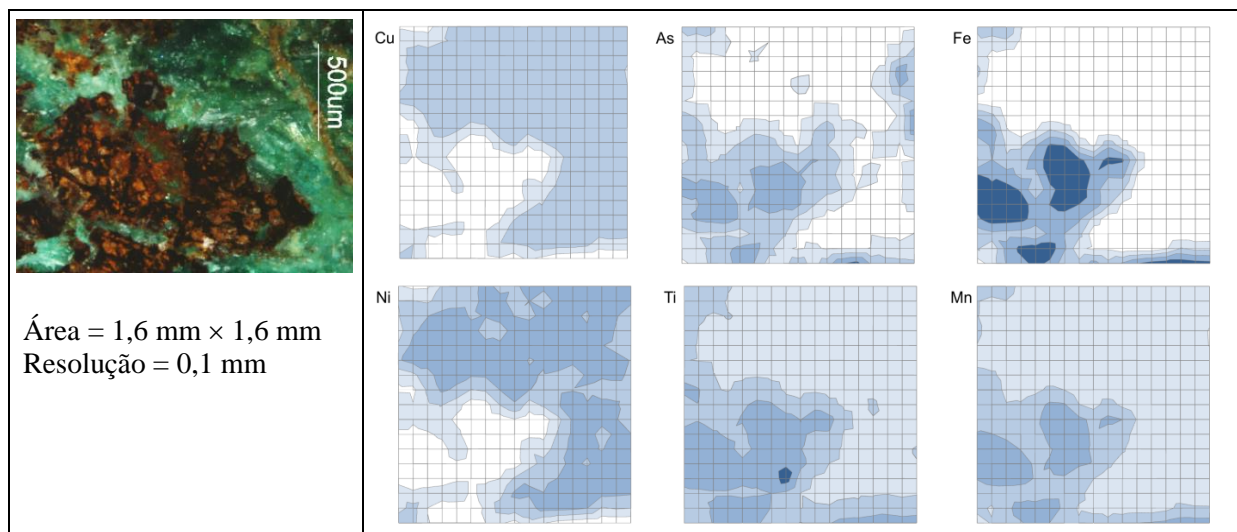


Figura 24. Mapa de micro-EDXRF onde se evidência o arsênio associado ao ferro.

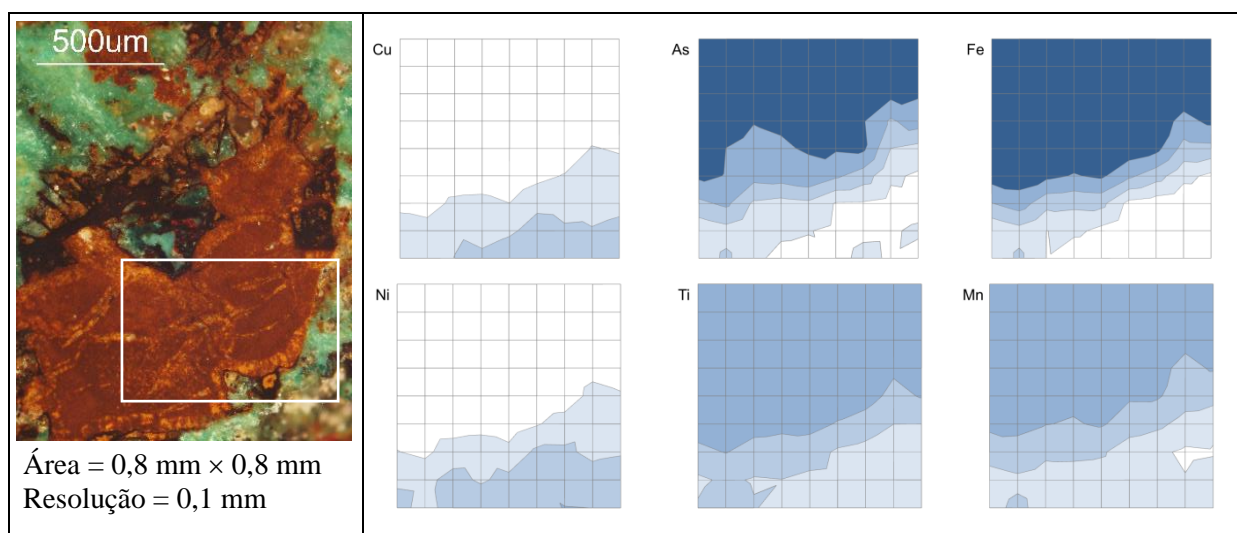


Figura 25. Mapa de micro-EDXRF do minério SP2823 onde se evidencia a associação entre o arsênio e o ferro.

SP0743

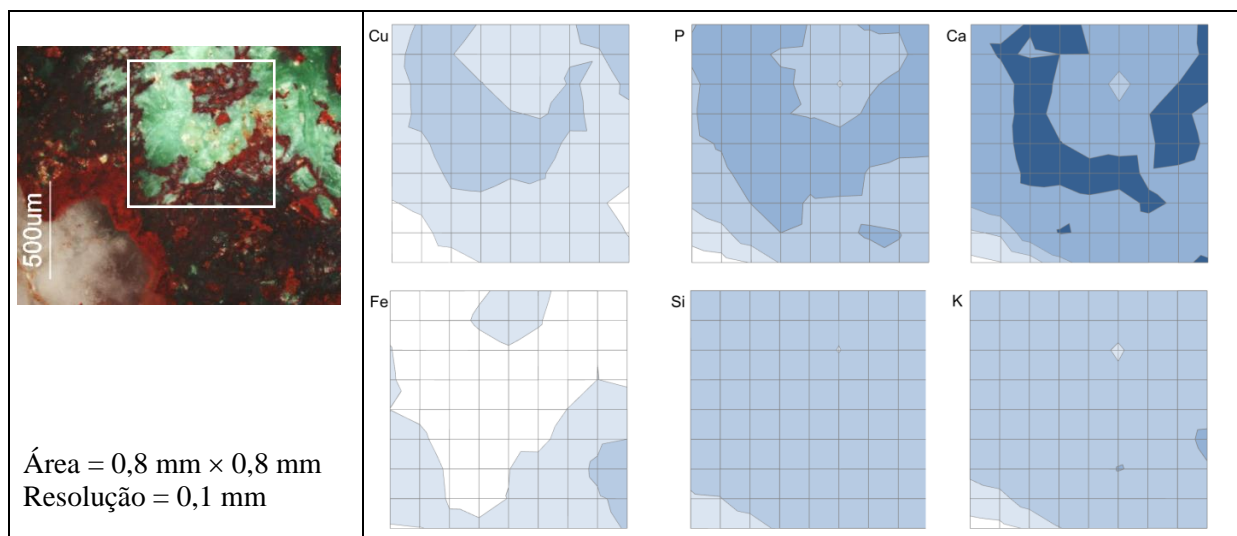


Figura 26. Mapa de micro-EDXRF onde se evidencia a correlação entre o cobre, o fósforo e o cálcio.

SP0208

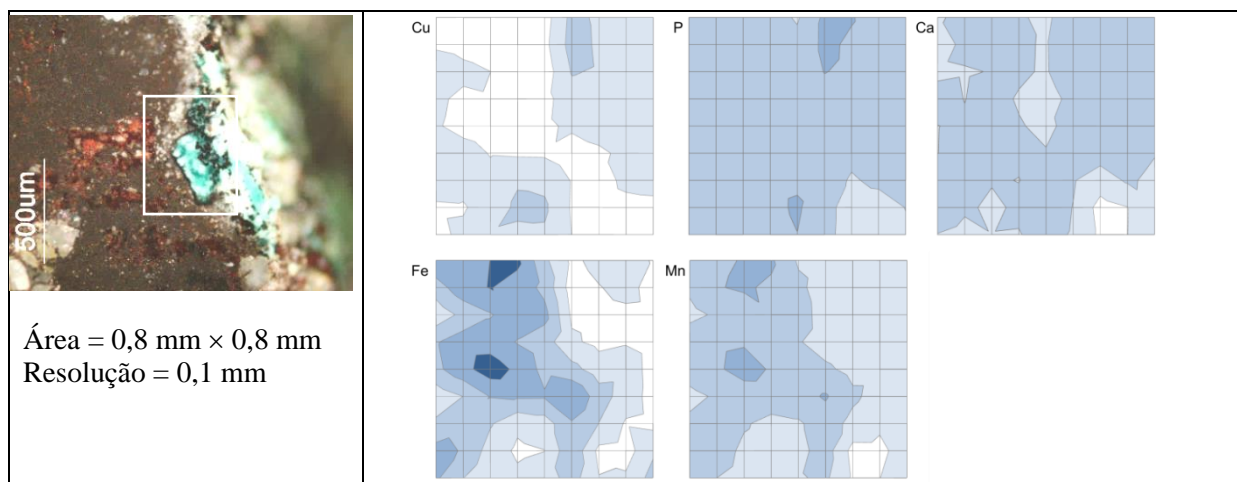


Figura 27. Mapa de micro-EDXRF com a correlação de cobre e fósforo.

8.4. Resultados de Raman nos cinco minérios selecionados na Microscopia Óptica

Tabela 2. Zonas analisadas por raman na amostra de minério SP1635 e os minerais identificados.

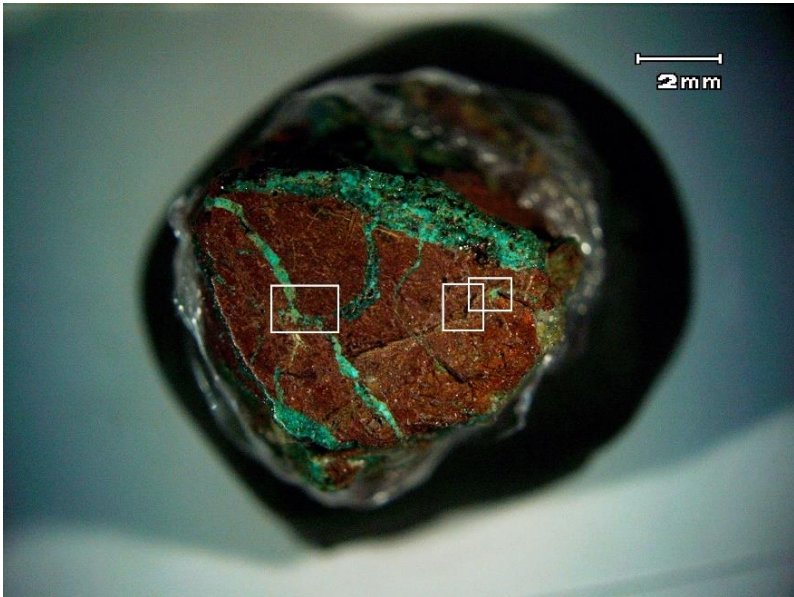
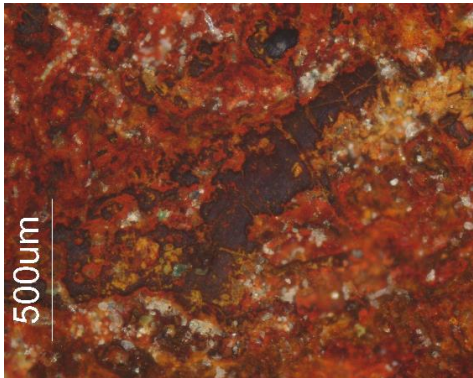
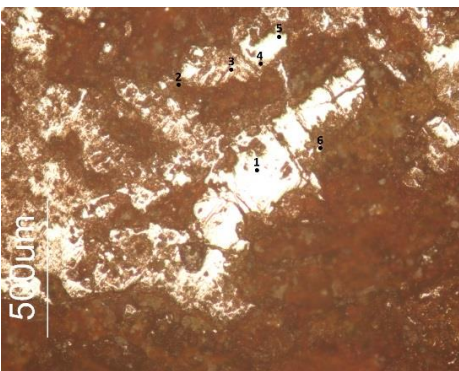
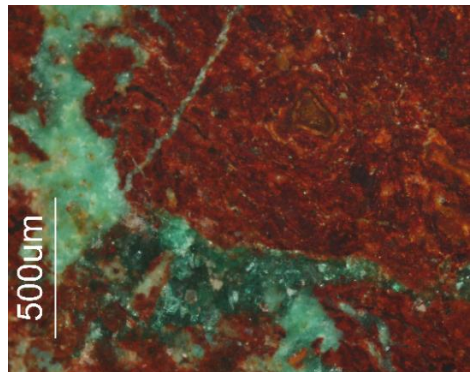
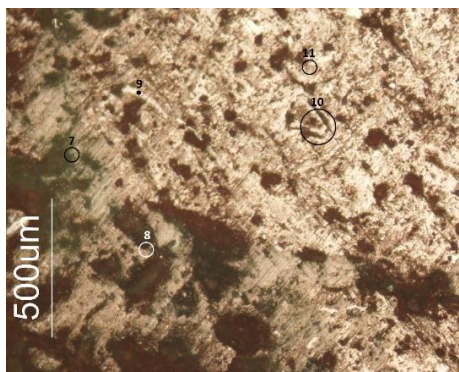
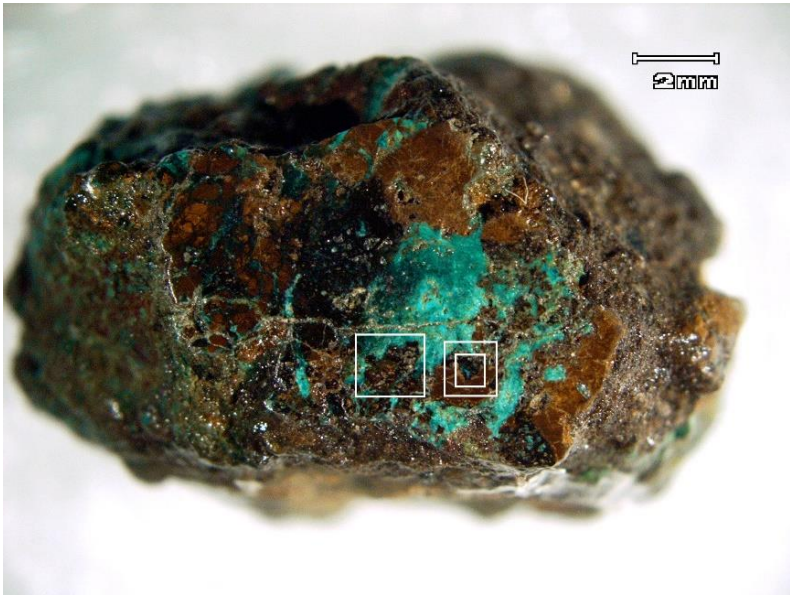
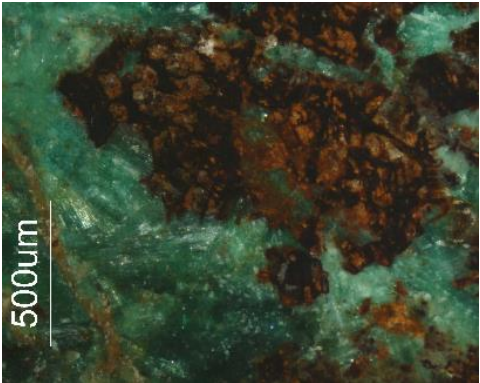

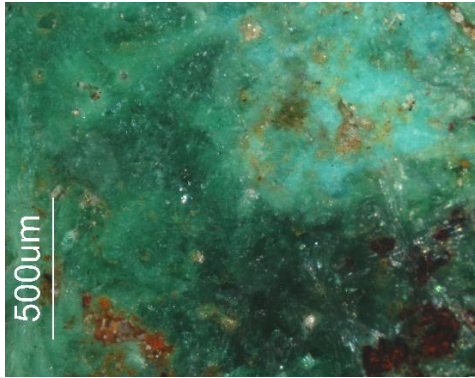
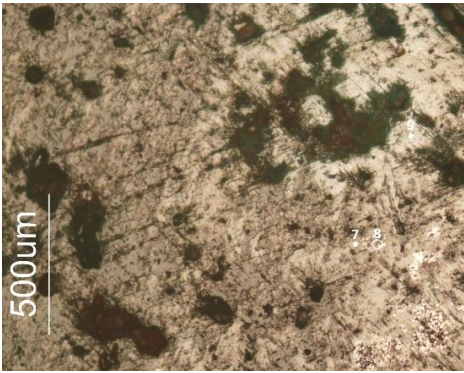
SP1635		
		
XPL	PPL	Minerais
		1. Goetite / Hematite
		2. Goetite
		3. Hematite
		4. Goetite
		5. Hematite
		6. Goetite / Moissanite
		7. Malaquite
		8. Malaquite
		9. Goetite
		10. Goetite
		11. Goetite

Tabela 3. Zonas analisadas por raman na amostra de minério SP2823 e os minerais identificados.

SP2823		
		
XPL	PPL	Minerais
		1. Malaquite
		2. Goetite
		3. Malaquite
		4. Goetite
		5. Goetite
		6. Goetite / Malaquite
		7. Malaquite
		8. Tenorite
		9. Malaquite / Pseudomalaquite

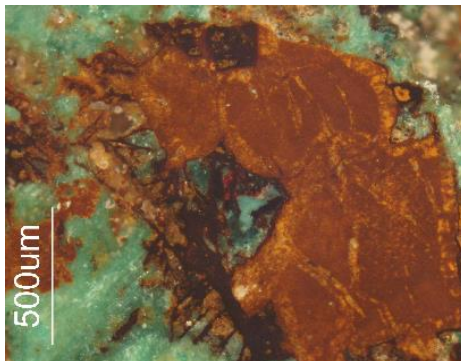

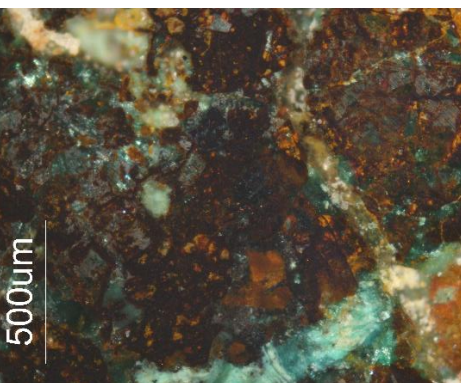
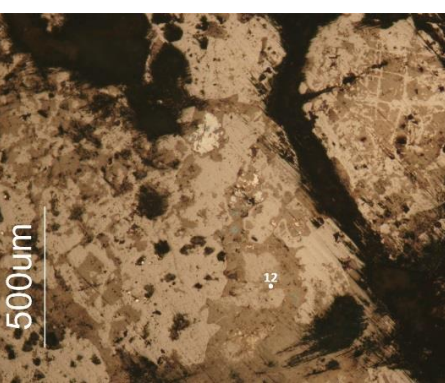
		10. Goetite
		11. Goetite
		12. Goetite

Tabela 4. Zonas analisadas por raman na amostra de minério SP0743 e os minerais identificados.


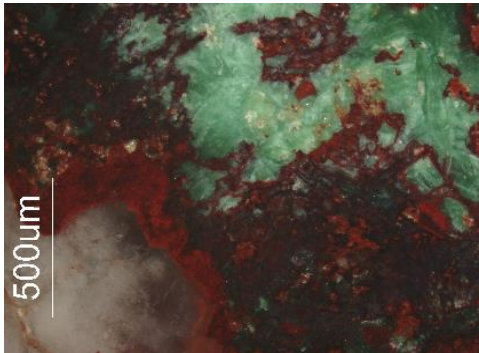
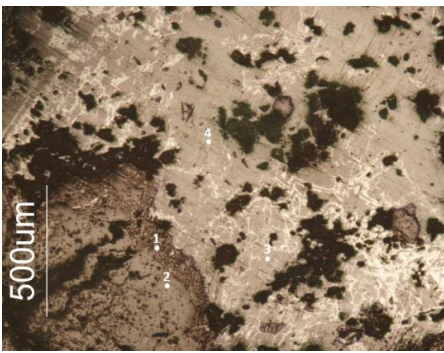
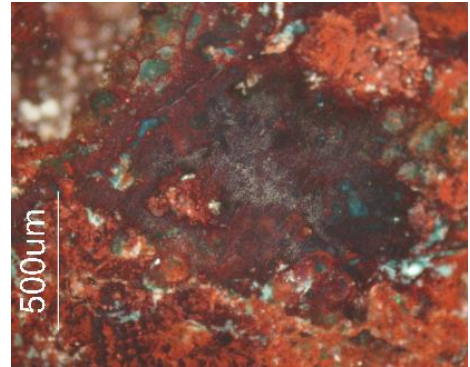

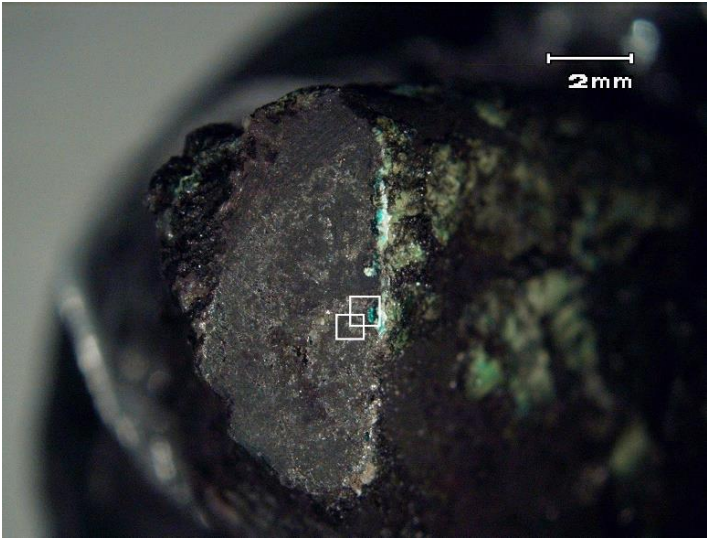
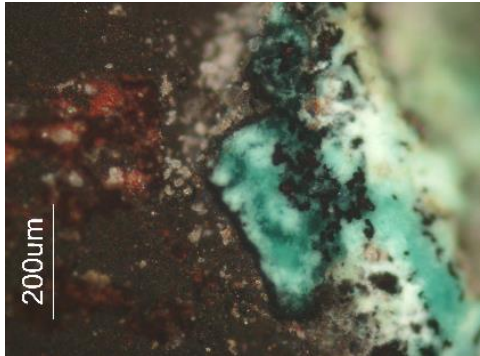
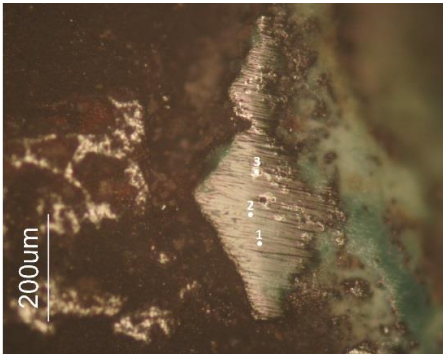
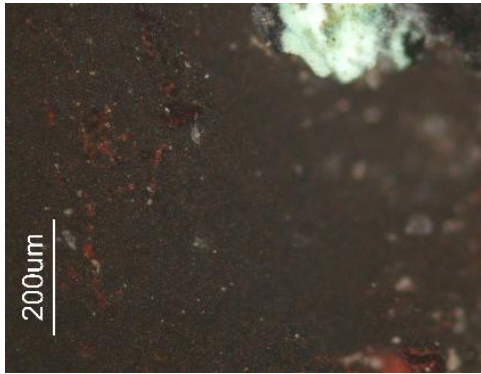
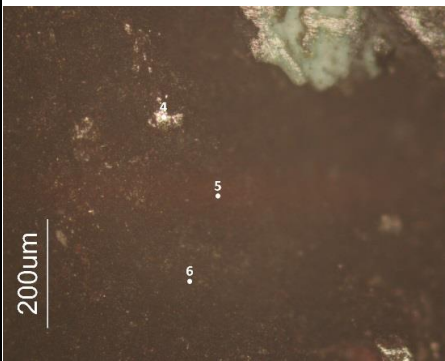
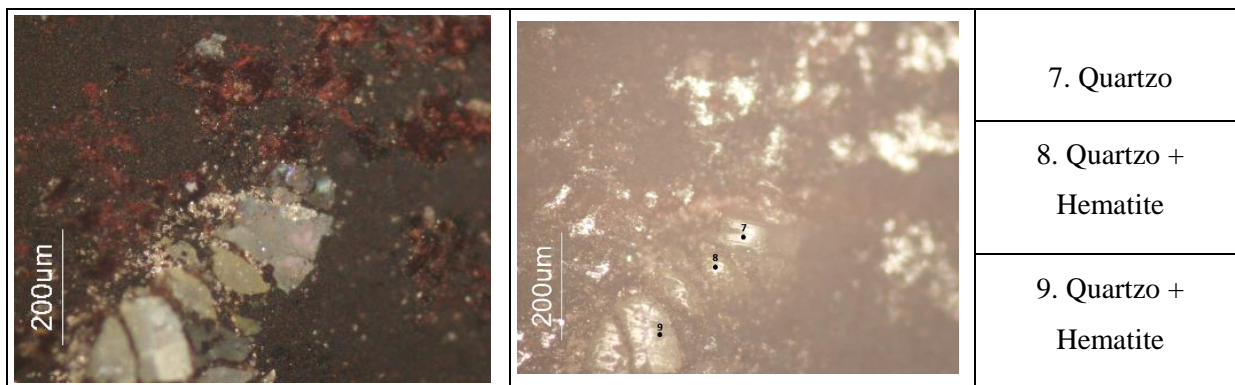
SP0743		
		
XPL	PPL	Minerais
		1. Hematite
		2. Quartz
		3. Hematite
		4. Libetenite
		5. Hematite
		6. Pseudomalaquite
		7. Hematite
		8. Pseudomalaquite

Tabela 5. Zonas analisadas por raman na amostra de minério SP0208 e os minerais identificados.

SP0208		
		
XPL	PPL	Minerais
		1. Pseudomalaquite
		2. Pseudomalaquite
		3. Hematite
		4. Hematite
		5. Tenorite
		6. Tenorite



8.5. Resultados de Raman para todos os elementos

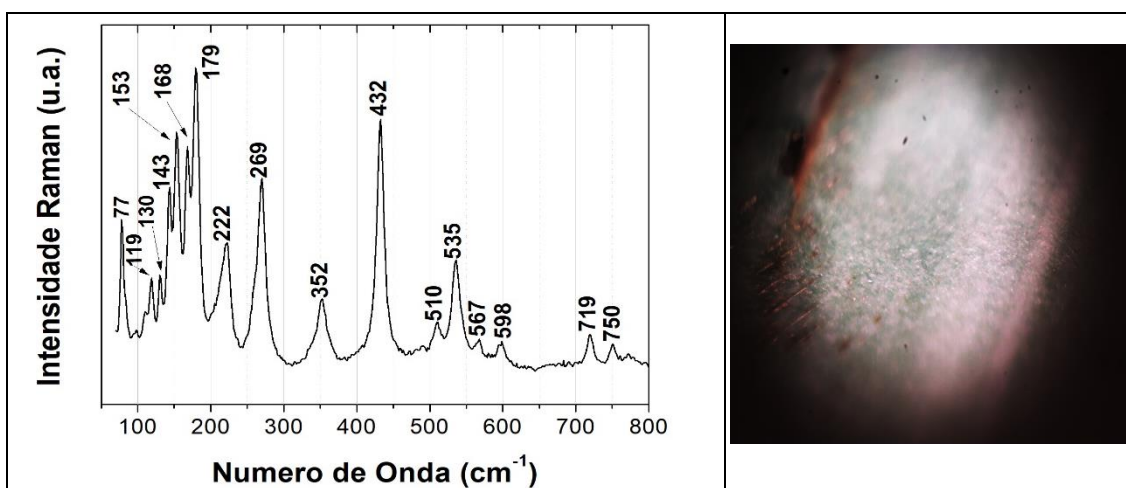


Figura 28. Malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)

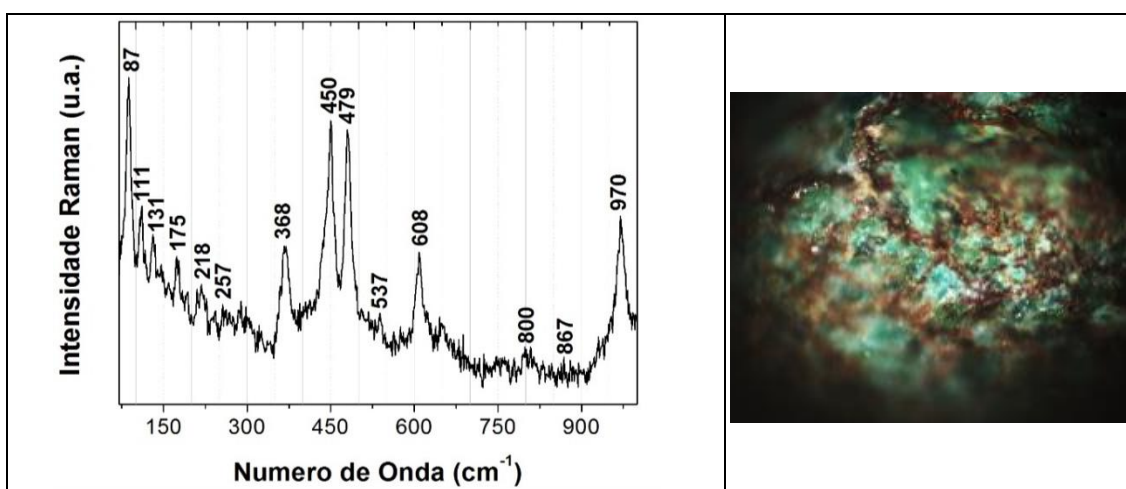


Figura 29. Pseudomalaquite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$)

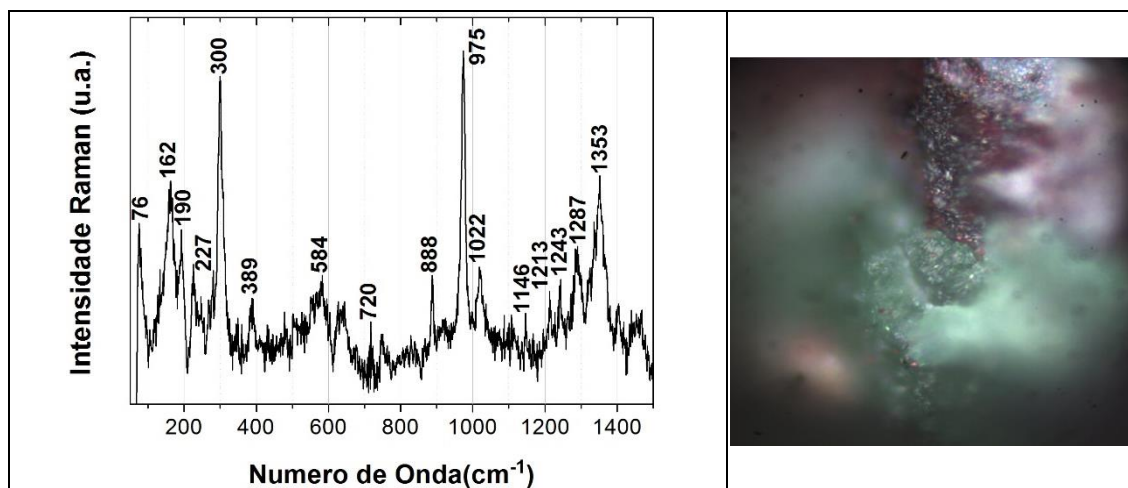


Figura 30. Libetenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$

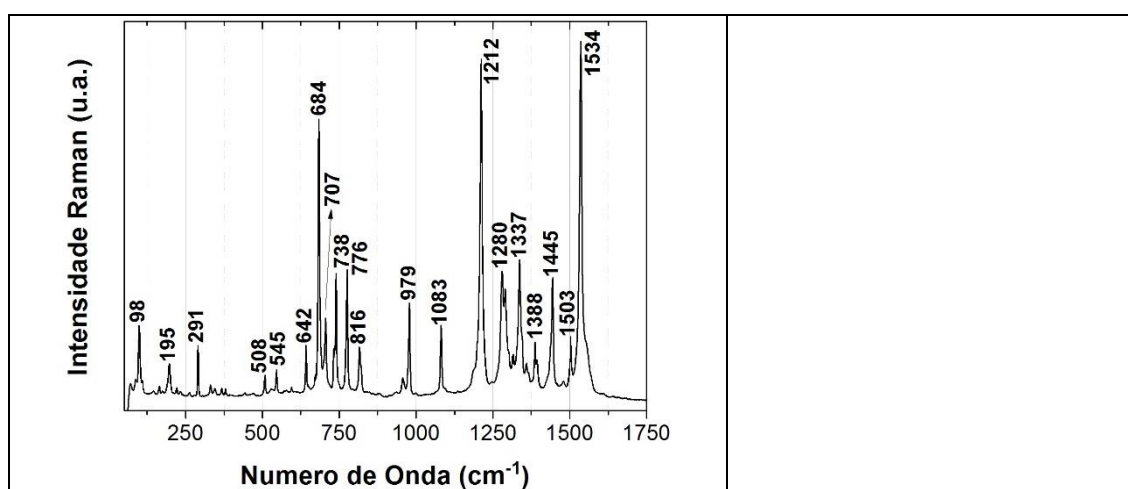


Figura 31. Celadonite $((\text{K},\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})\text{AlSi}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$

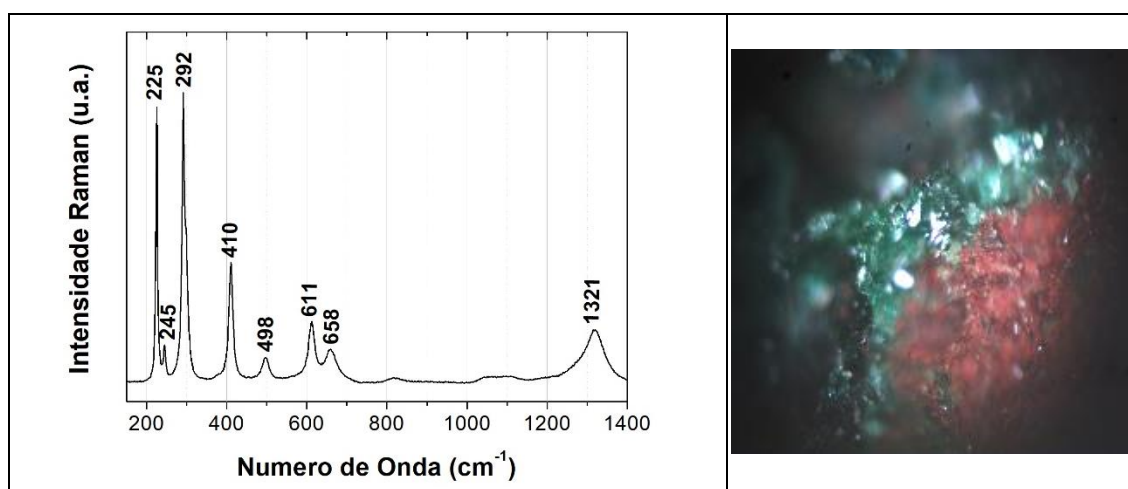


Figura 32. Hematite (α - Fe_2O_3)

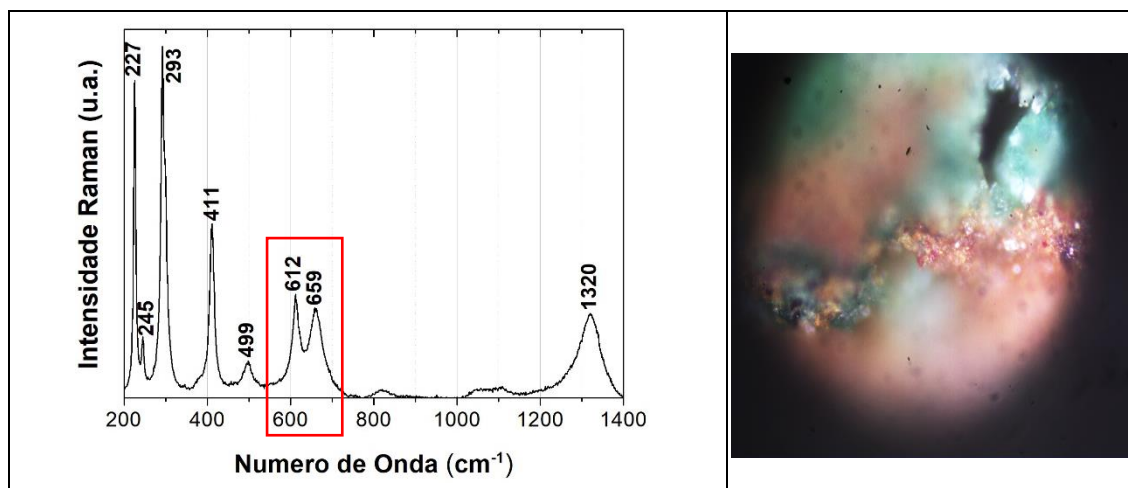


Figura 33. Hematite rica em Manganês.

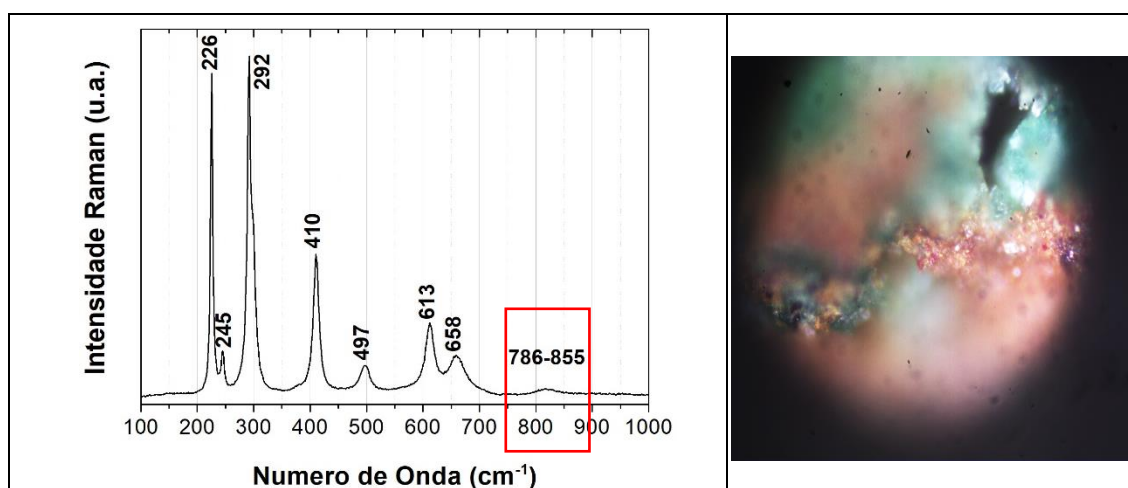


Figura 34. Hematite onde podemos ver uma ligeira elevação pouco definida que corresponderá muito provavelmente ao arsênio adsorvido.

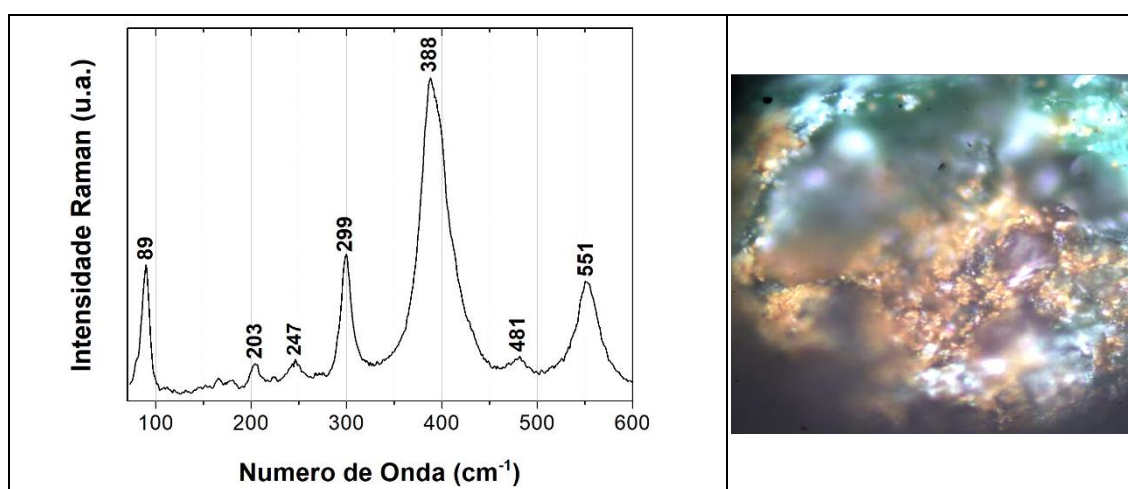


Figura 35. Goetite (α -FeO(OH)).

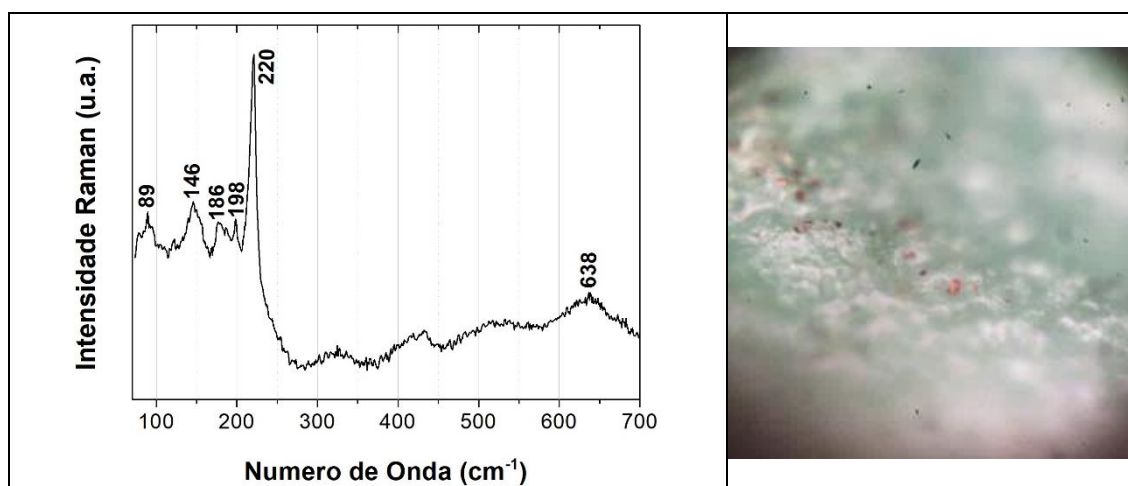


Figura 36. Cuprite (Cu_2O).

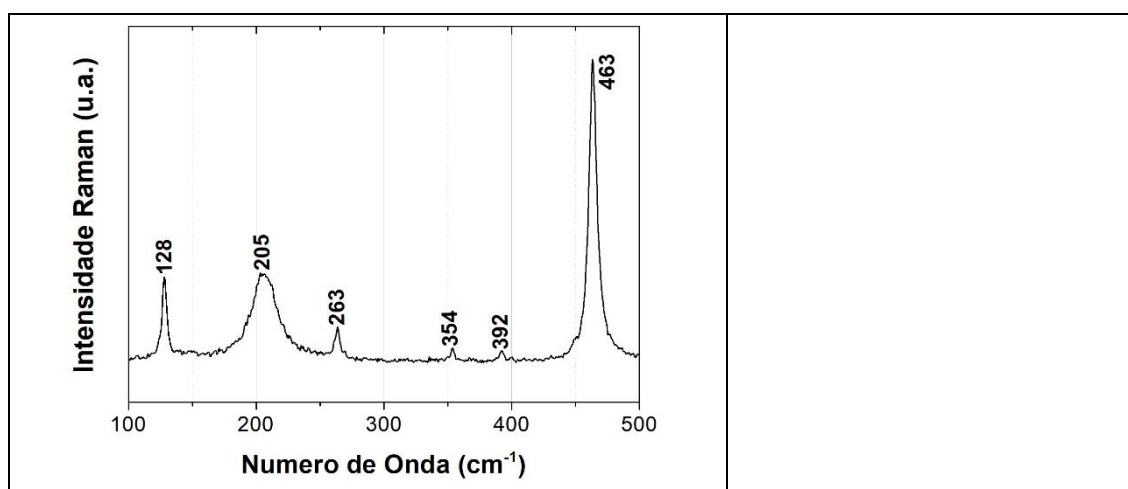


Figura 37. Quartzo (SiO_2).

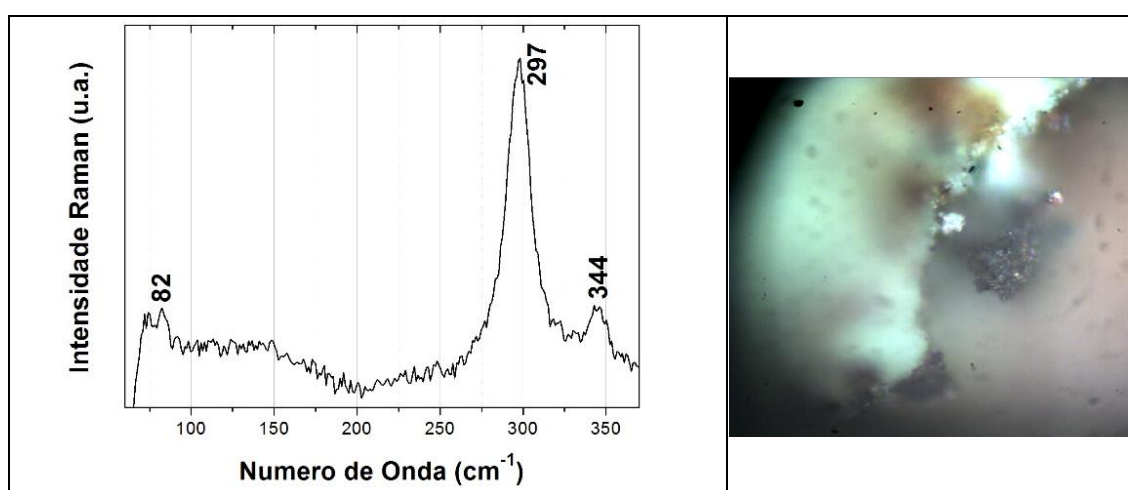


Figura 38. Tenorite (CuO).

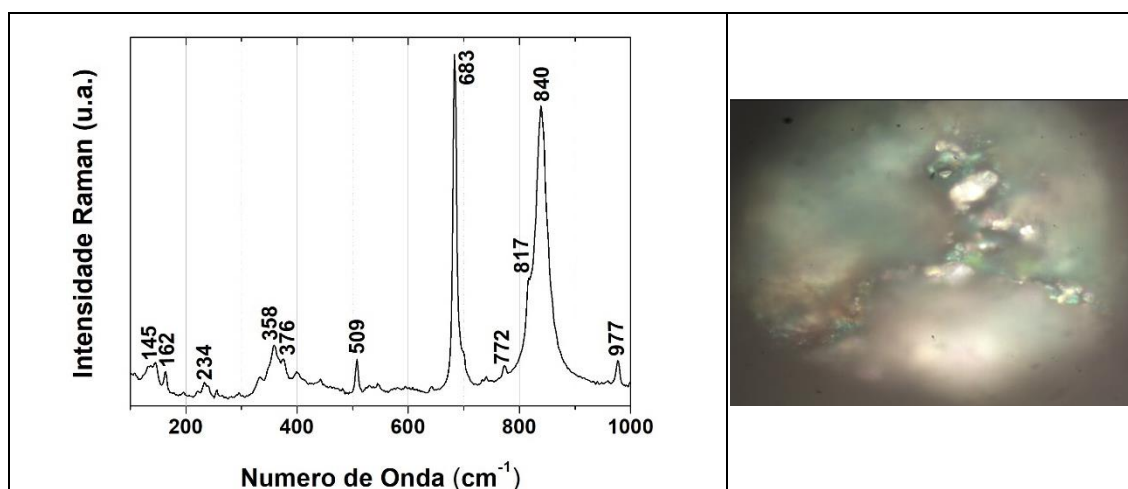


Figura 39. Crocoíta (PbCrO₄).

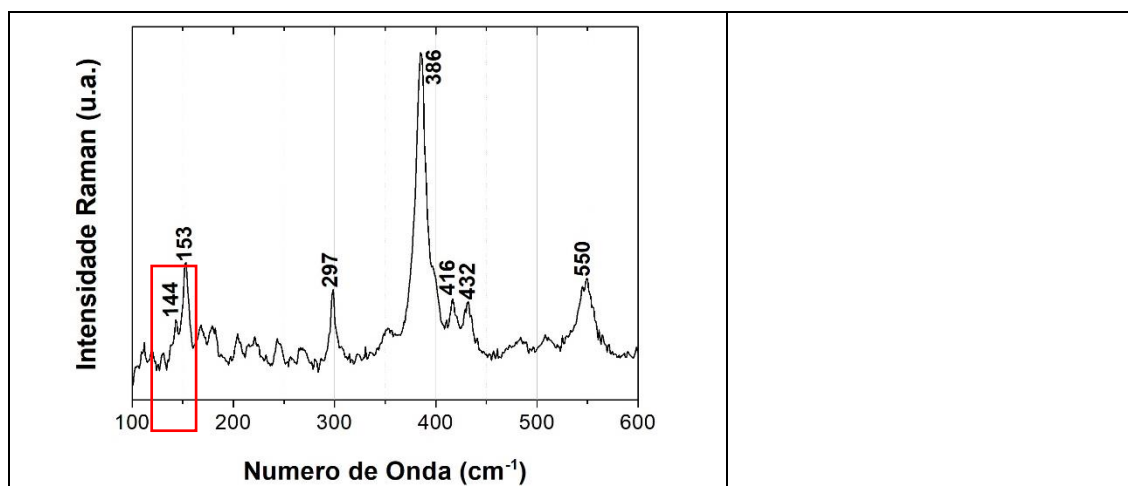


Figura 40. Presente nesta goetite a banda da anatase (TiO₂).

8.6. Atribuição de bandas

Tabela 6. Atribuições das bandas identificadas dos minerais detectados no Raman.

Mineral	Picos	Atribuição
Malaquite (Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂) [26,27]	77	
	119	
	130	δ (CuO)
	143	δ (CuO)
	153	δ (CuO)
	168	δ (CuO)
	179	δ (CuO)
	222	δ (CuO)
	269	δ (O-Cu-OH)
	352	ν (CuO)
	432	ν (CuO)
	510	ν (CuO)
	535	ν (CuO)
	567	ν (CuO)
	598	ν (CuO)
	719	ν (CO ₃)
	750	ν (CO ₃)
Pseudomalaquite (Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄) [28,29]	87	Lattice mode
	111	Lattice mode
	131	Lattice mode
	175	Lattice mode
	218	Lattice mode
	257	Lattice mode
	368	δ _s (PO ₄)
	450	δ _s (PO ₄)
	479	δ _{as} (PO ₄)
	537	δ _{as} (PO ₄)
	608	δ _{as} (PO ₄)
	800	δ (OH)
	867	δ (OH)
	970	ν _s (PO ₄)
Libetenite (Cu ₂ PO ₄ OH) [29]	74	Lattice mode
	156	Lattice mode
	193	Lattice mode
	227	Lattice mode
	300	Lattice mode
	392	δ _s (PO ₄)
	804	δ (OH)
	877	δ (OH)
	913	ν _s (PO ₄)
	971	ν _s (PO ₄)
	1019	ν _{as} (PO ₄)

<p>Celadonite ((K,Al,Fe,Mg)AlSi₆O₁₀(OH)₂)</p>	<p>98 195 291 508 545 642 684 707 738 776 816 979 1083 1212 1280 1337 1388 1445 1503</p>	<p>(Coincide com espectro de Green Earth de McCrone na Base de dados)</p>
<p>Hematite (α - Fe₂O₃)</p>	<p>225 245 292 410 498 611 658 1321</p>	<p>Lattice mode δ_s (Fe-O) δ_s (Fe-O) ν_s (Fe-O)</p>
<p>Goetite (α-FeO(OH))</p>	<p>89 203 247 299 388 481 551</p>	<p>δ_s (Fe-O) δ_s (Fe-O) δ_{as} (Fe-O) ν_{as} (Fe-O)</p>
<p>Crocoita Cromato de chumbo (PbCrO₄)</p>	<p>145 162 234 358 376 509 638 772 817 840 977</p>	<p>Lattice Mode δ (CrO₄²⁻) δ (CrO₄²⁻) ν_s (CrO₄²⁻)</p>
<p>Cuprite (Cu₂O)</p>	<p>89 146</p>	

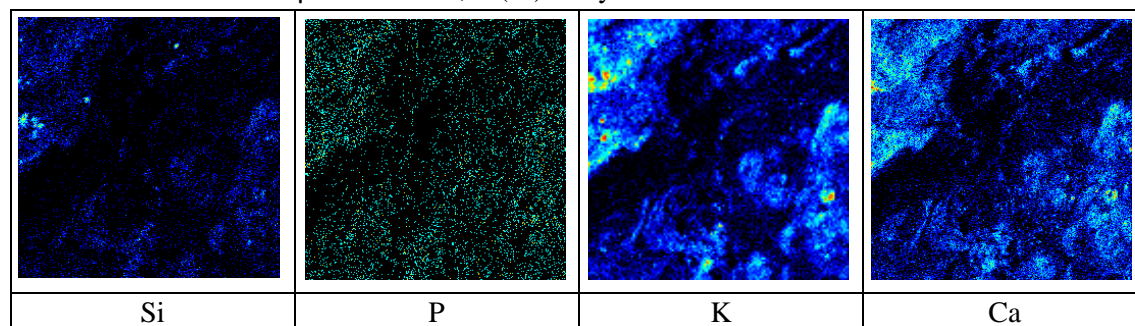
[30]	186 198 220 638	
Quartzo (SiO ₂) [31]	128 205 263 354 392 463	
Anatase (TiO ₂) [32]	144	
Tenorite (CuO) [33]	82 297 344	

8.7. Resultados de Micro-PIXE no mapeamento do Arsênio

Amostra de minério SP1690

Micro-PIXE com feixe de 2.0 MeV de prótons, focado a $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Nas figuras seguintes são apresentados os mapas elementares obtidos.

224001 – $2640 \times 2640 \mu\text{m}^2$ 2.0 MeV, Si(Li) c/My50



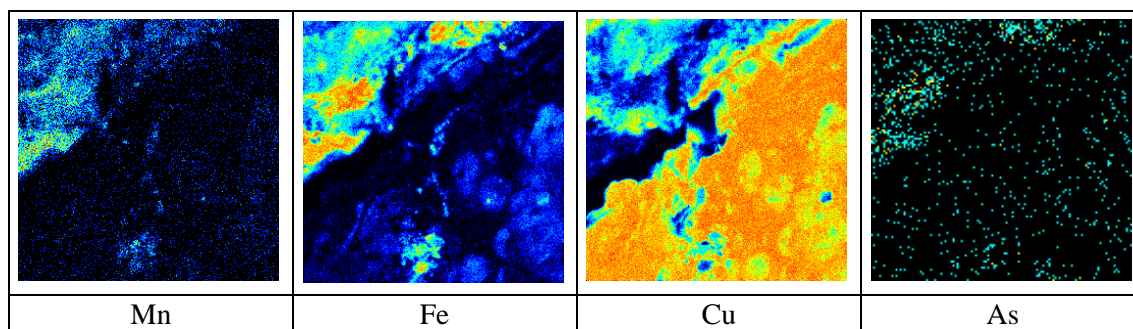


Figura 41. Mapa de micro-PIXE onde o arsênio está associado ao ferro (área = 2,64 mm × 2,64 mm).

Amostra de minério SP1635

Micro-PIXE com 1.7 Mev de prótons, com dimensões ~10x10 μm^2 .

203054 – 2.86x2.86 mm² 1.7 Mev, Si(Li) c/My50

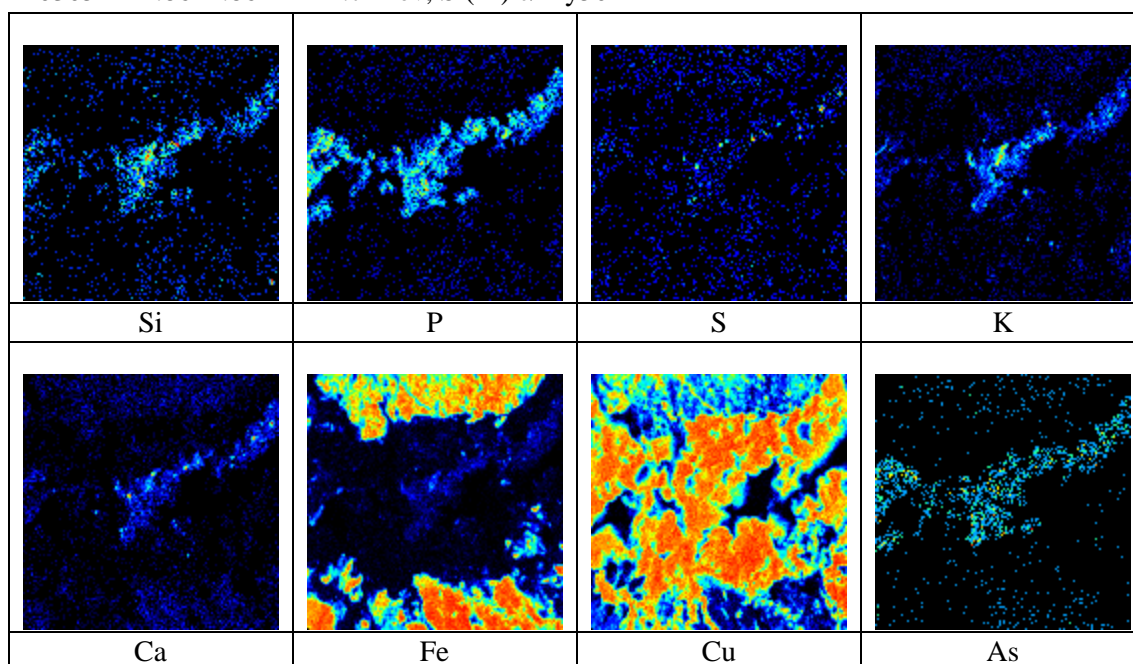


Figura 42. Mapa de micro-PIXE da amostra SP1635 onde podemos reparar que o arsênio está associado ao fósforo e ao cobre (área = 2,86 mm × 2,86 mm).

Amostra de minério SP2823

Micro-PIXE com feixe de 2.0 MeV de prótons, focado a $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Nas figuras seguintes são apresentados os mapas elementares obtidos.

221041 – $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ 2.0 MeV, Si(Li) c/My50

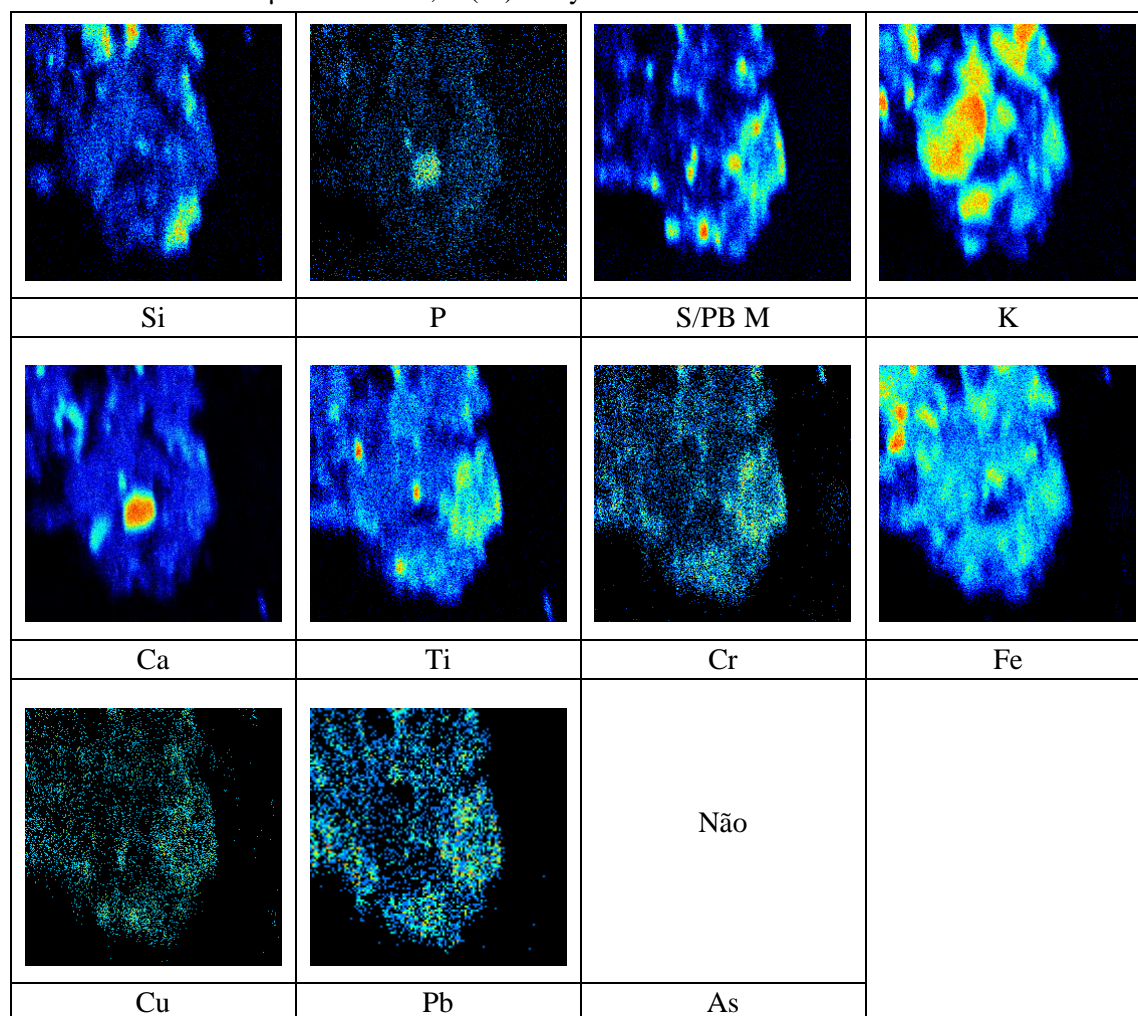


Figura 43. Mapa de micro-PIXE do exemplar SP2823 apresentando o arsênio associado ao ferro e o fósforo associado ao cobre (área = $2,64 \text{ mm} \times 2,64 \text{ mm}$).